



# Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences

Bouchra Wahdame

## ► To cite this version:

Bouchra Wahdame. Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences. Energie électrique. Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2006. Français. NNT: . tel-00163317

**HAL Id: tel-00163317**

**<https://theses.hal.science/tel-00163317>**

Submitted on 17 Jul 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE  
BELFORT MONTBELIARD ET DE L'UNIVERSITE DE  
FRANCHE-COMTE

Ecole Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques  
Spécialité : Sciences Pour l'Ingénieur

par

**Bouchra WAHDAME**

D.E.A. PROcédés et Traitement de l'Energie Electrique

---

## **Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences**

soutenue le 21 novembre 2006 devant le jury composé de :

M. Stephan Astier	Président
M. Pascal Brochet	Rapporteur
M. Maurice Pillet	Rapporteur
M. Gérard Coquery	Examineur
M. Jean-Marie Kauffmann	Directeur de thèse
M. Denis Candusso	Co-directeur de thèse



A mes parents et à ma famille

---

---



# Avant Propos

---

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes (L2ES). Cette thèse a été financée par une allocation du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

Mes plus vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J.M. KAUFFMANN, Professeur à l'Université de Franche Comté et Directeur du laboratoire L2ES, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour avoir accepté d'être le Directeur de cette thèse. Je le remercie pour les moyens qui ont été mis à ma disposition, permettant ainsi l'avancée de mes travaux dans le meilleur environnement qui soit. Je retiens ses conseils avisés et la disponibilité constante dont il a toujours fait preuve.

J'exprime ainsi toute ma reconnaissance à Monsieur S. ASTIER, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Je suis extrêmement honorée que Monsieur M. PILLET, Professeur à l'Université de Savoie, et Monsieur P.BROCHET, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille, aient accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils y ont porté et pour les différentes remarques constructives qu'ils ont apportées dans leurs rapports.

Je tiens également à remercier Monsieur G. COQUERY, Directeur de l'INRETS-LTN, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury et pour les échanges que nous avons pu avoir.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur D. CANDUSSO, Chargé de recherche à l'INRETS, pour avoir accepté de co-diriger cette thèse, pour m'avoir proposé un sujet de recherche passionnant, pour avoir su me guider dans mon travail et pour m'avoir soutenue dans mes différentes initiatives. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour le temps accordé à la relecture de ce mémoire et à la patience dont il a fait preuve. Son goût communicatif pour la recherche et son dynamisme m'ont été d'une aide précieuse lors de ces trois ans de travaux. Je le remercie également pour son extrême gentillesse ainsi que pour sa bonne humeur.

---

Je remercie également : Messieurs X. FRANCOIS, Ingénieur de recherche L2ES, et F. HAREL, Ingénieur d'étude INRETS, pour leur implication dans le développement de bancs d'essais performants et sans lesquels mes travaux n'auraient pu être effectués dans d'aussi bonnes conditions.

Je tiens également à remercier tout le personnel du L2ES, les enseignants - chercheurs, le personnel administratif, les thésards et stagiaires.

Que ce modeste travail vienne récompenser mes parents, mes frères et sœurs, ainsi que toute ma famille pour leur amour, leur soutien et leur compréhension.

## **Résumé de la thèse de doctorat**

### **Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences**

La Méthode des Plans d'Expériences (MPE) est un moyen efficace pour caractériser, analyser et améliorer un système Pile à Combustible (PàC). Après un bref aperçu de son fonctionnement et de ses contraintes, l'auteur communique des éléments essentiels de la MPE. Celle-ci est ensuite appliquée à différents cas. Une première étude destinée à étudier l'influence des débits et des pressions de gaz sur la puissance maximale d'une pile PEM est d'abord réalisée. L'impact majeur du débit d'air est mis en évidence à la fois par des plans complet et fractionnaire. Les plans et outils logiciels développés sont alors utilisés pour analyser des essais collectés sur une pile 5kW. Ils permettent d'exprimer clairement et quantitativement les incidences sur les performances de la PàC des paramètres courant, température, pression et surstoechiométries des réactifs. Des interactions entre facteurs sont aussi décelées. Une modélisation statistique de la tension en fonction des paramètres étudiés est mise en œuvre ultérieurement pour optimiser les conditions opératoires. La Méthode des Surfaces de Réponse est ensuite utilisée pour analyser un essai d'endurance réalisé sur 1000 heures. L'intérêt d'adopter des surstoechiométries variables au cours du temps pour aboutir à des tensions de cellules élevées et présentant une faible dispersion est démontré. L'auteur indique finalement comment la MPE peut contribuer à une meilleure compréhension de la physique des PàC. Trois domaines sont considérés : les pertes de charge dans les plaques bipolaires, l'impact de l'humidification sur la résistance interne du stack et le vieillissement à une température de fonctionnement haute.

**Mots clés : système pile à combustible, plans d'expériences, méthode des surfaces de réponse, durée de vie, application transport**

---

## **Summary of the PhD Thesis**

### **Analysis and optimisation of fuel cell operations thanks to the experimental design methodology**

The Design of Experiment (DoE) methodology can be a suitable medium to characterise, analyse and also improve a complex system like a Fuel Cell (FC). After a brief overview of the PEMFC technology with its operating constraints, the author provides some essential elements of the DoE methodology. This one is then applied to various cases. Some experimental designs are first proposed to evaluate the influences of the gas pressures and flow rates over the maximal power reached by a PEMFC. The analyses made for the full factorial and fractional designs lead to similar results: a major influence of the air flow. Next, the tools proposed in this work are developed to analyse some data collected from a 5kW PEMFC. The current, temperature, gas pressure and stoichiometry rate impacts over the FC voltage are estimated; some possible interactions between the factors are highlighted as well. The optimisations of the FC operation parameters leading to high performances are performed afterwards thanks to statistical models. Then, the analysis of a durability test performed on a PEMFC stack operated during 1000 hours is made using the Response Surface Methodology. This study shows notably the interest of using some variable stoichiometry rates through ageing time in order to obtain both high voltages and lower cell voltage variability. At last, the author shows how the DoE methodology can contribute to a deeper understanding of the FC physical phenomena. Three different domains are concerned: the pressure losses in the bipolar plates, the impact of humidification on the stack internal resistance, and the ageing of a stack operated at high temperature level.

**Keywords: fuel cell system, experimental design, surface response methodology, durability, transport application**





# Table des matières

	Page
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Les systèmes Pile à Combustible</b>	<b>5</b>
<b>I.1 Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.2 La Pile à Combustible PEM</b>	<b>7</b>
I.2.1 Historique	7
I.2.2 La pile PEM et les autres types de pile à combustible	7
I.2.3 Description générale d'une PàC PEM	8
I.2.4 Principe de fonctionnement	10
I.2.5 Les principaux composants d'un stack de PàC	10
I.2.6 Système Pile à Combustible embarqué	12
I.2.7 La Pile à Combustible sur le banc d'essai	14
I.2.8 Performances du système PàC	16
<b>I.3 Différentes approches pour la modélisation des PàC</b>	<b>16</b>
<b>I.4 Limites de la modélisation : « la chasse aux paramètres »</b>	<b>19</b>
I.4.1 Problématique	19
I.4.2 Méthodologie	20
<b>I.5 Conclusion du chapitre I</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II : Méthode des plans d'expériences</b>	<b>23</b>
<b>II.1 Introduction</b>	<b>24</b>
<b>II.2 Rappel historique</b>	<b>27</b>
<b>II.3 Eléments de méthodologie et de terminologie</b>	<b>27</b>
II.3.1 Variable	27
II.3.1.1 Facteur	28
II.3.1.2 Réponse	29
II.3.2 Domaine expérimental réel ou domaine d'étude	29
II.3.3 Contraintes	31
II.3.4 Domaine expérimental d'intérêt ou domaine d'étude possible	31
II.3.5 Expériences	33
II.3.6 Principaux dispositifs expérimentaux	33
<b>II.4 Démarche méthodologique d'un PE</b>	<b>34</b>
II.4.1 Etape A : Définition des objectifs et des réponses	34

II.4.2	Etape B : Choix des facteurs et du domaine expérimental	34
II.4.3	Etape C : Proposition d'un modèle	34
II.4.4	Etape D : Estimation des coefficients du modèle	34
II.4.5	Etape E : Validation du modèle	34
II.4.6	Etape F : Mise en œuvre et suivi	35
<b>II.5</b>	<b>Modélisation et interprétation</b>	<b>35</b>
II.5.1	Objectif	35
II.5.2	Modélisation	36
II.5.3	Les hypothèses de la régression multilinéaire	37
II.5.4	Typologie des modèles courants	37
<b>II.6</b>	<b>Technique de criblage</b>	<b>40</b>
II.6.1	Plan factoriel complet	40
II.6.1.1	Transformation des variables	41
II.6.1.2	Matrice des expériences	42
II.6.1.3	Construction de la matrice du modèle	42
II.6.1.4	Calcul des effets factoriels et des interactions	42
II.6.2	Plans factoriels fractionnaires	44
II.6.2.1	Plans fractionnaires réalisables à partir d'un plan factoriel complet $2^p$	44
II.6.2.2	Notions d'alias	45
II.6.2.3	Générateurs d'alias	46
II.6.2.4	Notion de résolution	46
II.6.3	Conditions de construction des plans fractionnaires	47
II.6.3.1	Condition d'orthogonalité	47
II.6.3.2	Condition sur le nombre de degrés de liberté	48
II.6.4	Plans fractionnaires particuliers	48
II.6.4.1	Plans de Taguchi	48
II.6.4.2	Plans produits	49
II.6.4.3	Plans d'expériences optimaux pour modèles linéaires	49
II.6.4.4	Autres plans	51
II.6.5	Outils d'analyse des résultats	51
<b>II.7</b>	<b>Méthodologie des surfaces de réponse</b>	<b>55</b>
II.7.1	Estimation des coefficients des modèles polynomiaux	55
II.7.2	Qualité et validité du modèle	57
II.7.2.1	Les différents écarts	57
II.7.2.2	Coefficients d'ajustement de modèles	58
II.7.3	Détermination des meilleurs sous-modèles	60
<b>II.8</b>	<b>Conclusion du chapitre II</b>	

## **Chapitre III : Influence des débits et pressions sur la puissance maximale d'une PàC** **63**

<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>64</b>
III.1.1	Présentation de la pile	64
III.1.2	Description simplifiée des circuits hydrogène et air du banc de test	65

<b>III.2</b>	<b>Plan factoriel complet</b>	<b>66</b>
III.2.1	Etape A : Définition des réponses caractérisant les objectifs	66
III.2.2	Etape B : Choix des facteurs et du domaine expérimental	67
III.2.3	Etape C : Déroulement des expériences	68
III.2.4	Etape D : Proposition d'un modèle	69
III.2.4.1	Analyse graphique des résultats	70
III.2.4.2	Analyse de la variance des résultats	77
III.2.5	Etape E : Modèle matriciel du système étudié	80
III.2.6	Etape F : Estimation des coefficients du modèle	81
III.2.7	Etape G : Validation du modèle	82
III.2.8	Etape H : Mise en œuvre et suivi	84
<b>III.3</b>	<b>Plan factoriel fractionnaire</b>	<b>84</b>
III.3.1	Analyse des résultats	86
III.3.1.1	Effets de la pression	86
III.3.1.2	Effets des débits	89
III.3.2	Résultats additionnels	90
<b>III.4</b>	<b>Conclusion du chapitre III</b>	<b>91</b>

## **Chapitre IV : Analyse comportementale d'une pile PEM de 5kW par la MPE** **93**

<b>IV.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>94</b>
<b>IV.2</b>	<b>Description de la PàC et du banc de test</b>	<b>95</b>
IV.2.1	La pile	95
IV.2.2	Le banc de test	96
<b>IV.3</b>	<b>Tests statiques et problématique</b>	<b>98</b>
IV.3.1	Tests statiques	98
IV.3.1.1	Conduite d'un relevé de courbe de polarisation	98
IV.3.1.2	Première analyse des essais statiques par superpositions graphiques de courbes de polarisation	100
IV.3.2	Conclusion de la première étude et problématique	101
<b>IV.4</b>	<b>Analyse des résultats par la méthode des PE</b>	<b>101</b>
IV.4.1	Analyse globale des essais statiques	102
IV.4.2	Plan factoriel complet	102
IV.4.2.1	Analyse graphique du modèle	103
IV.4.2.2	Analyse statistique du modèle	107
IV.4.2.3	Analyse mathématique des résultats d'essais	111
IV.4.2.4	Bilan et conclusion quant à l'influence des paramètres T, P, FSA et FSC sur la tension de pile	114
IV.4.3	Plan complet pour l'étude de la pression et de la température (P et T)	114
IV.4.3.1	Analyse statistique	116
IV.4.3.2	Analyse mathématique	117
IV.4.4	Plan complet restreint (2 niveaux pour T / 3 niveaux pour P)	118
IV.4.4.1	Analyse graphique	118

IV.4.4.2	Analyse statistique	120
IV.4.4.3	Analyse mathématique	120
IV.4.5	Interprétations physiques	121
<b>IV.5</b>	<b>Optimisation des conditions de fonctionnement de la PàC</b>	<b>123</b>
<b>IV.6</b>	<b>Conclusion du chapitre IV</b>	<b>125</b>

## **Chapitre V : Analyse d'un essai d'endurance par la méthode des surfaces de réponse** **127**

<b>V.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>128</b>
<b>V.2</b>	<b>Méthodologie expérimentale et procédure de test</b>	<b>129</b>
V.2.1	Caractéristiques de la pile étudiée	129
V.2.2	Type de test appliqué à la pile étudiée	130
V.2.3	Présentation des résultats	131
<b>V.3</b>	<b>Analyse de l'essai de vieillissement par la Méthode des Surfaces de Réponse (MSR)</b>	<b>133</b>
V.3.1	Construction d'un plan d'optimisation	134
V.3.2	Construction et définition du modèle empirique	135
V.3.3	Construction du plan d'expériences	135
V.3.4	Analyse globale des résultats d'essais	136
V.3.4.1	Analyse mathématique des résultats d'essais	136
V.3.4.2	Analyse graphique du modèle	138
V.3.4.3	Analyse statistique du modèle	140
V.3.4.4	Analyse statistique des coefficients du modèle	142
<b>V.4</b>	<b>Distorsion locale de la surface de réponse</b>	<b>144</b>
V.4.1	Ajustement local du modèle	144
V.4.2	Détermination de la FSC optimale durant le test de vieillissement	147
<b>V.5</b>	<b>Application de la méthode des surfaces de réponse duale (« Dual Response Surface ») pour l'analyse du test d'endurance</b>	<b>148</b>
V.5.1	Introduction	148
V.5.1.1	Construction des plans produits	148
V.5.1.2	Rapport Signal/bruit (S/B)	149
V.5.1.3	Application à l'étude de la robustesse de la PàC vis-à-vis de la durée de fonctionnement	150
V.5.2	Application de la méthode des Surfaces de Réponse Duale (DRS)	152
V.5.2.1	Méthodologie DRS	152
V.5.2.2	Détermination des conditions de fonctionnement robuste en fonction du temps de vieillissement	154
V.5.2.3	Détermination des conditions de fonctionnement robuste en fonction de la position de la cellule dans le stack	158
V.5.2.4	Détermination des conditions de fonctionnement robuste en fonction du temps de vieillissement et de la position des cellules au sein du stack	160

<b>V.6</b>	<b>Conclusion du Chapitre V</b>	<b>162</b>
<b>Chapitre VI :</b>	<b>Intérêt des PE pour la modélisation physique</b>	<b>165</b>
<b>VI.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>166</b>
<b>VI.2</b>	<b>Analyse des pertes de charges dans les plaques bipolaires distribuant les gaz</b>	<b>167</b>
VI.2.1	Introduction	167
VI.2.2	Etude par la MPE	168
VI.2.3	Etude des pertes de charges dans le compartiment cathodique	168
VI.2.3.1	Analyse graphique	171
VI.2.3.2	Analyse mathématique	172
VI.2.3.3	Analyse statistique	173
VI.2.4	Etude des pertes de charges dans le compartiment anodique	175
<b>VI.3</b>	<b>Etude de l'impact de l'humidification de l'air sur la résistance de la membrane</b>	<b>177</b>
VI.3.1	Problématique	177
VI.3.2	Plan d'expériences réalisé	178
<b>VI.4</b>	<b>Analyse des résultats de l'essai d'endurance réalisé pour une température de fonctionnement supérieure à la température nominale</b>	<b>182</b>
VI.4.1	Objectif et déroulement de l'essai	182
VI.4.2	Etude par la MPE de l'impact de la température élevée sur la tension moyenne des cellules	184
VI.4.3	Etude par la MPE de l'impact de la température élevée sur la résistance interne du stack	187
VI.4.3.1	Relevés de spectres d'impédance à 55°C	187
VI.4.3.2	Application de la MPE	189
VI.4.4	Etude par la MPE de l'impact de la température élevée sur la résistance de polarisation du stack	192
<b>VI.4</b>	<b>Conclusion du chapitre VI</b>	<b>194</b>
<b>Conclusion</b>		<b>197</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>203</b>
<b>Annexes</b>		<b>215</b>



# Liste des symboles et notations

	Description	Dimension
$\beta$	Vecteur des coefficients théoriques (paramètres) lié à la modélisation de la réponse à estimer (partie explicative du modèle)	$p \times 1$
$\hat{\beta}$	Vecteur des coefficients estimés pour la modélisation de la réponse	$p \times 1$
$\beta_i$	Effets moyens relatifs aux facteurs $x_i$	1
$\beta_{ij}$	Interactions d'ordre un entre les effets des facteurs $x_i$ et $x_j$	1
$\Delta$	Manque d'ajustement (« Lack of Fit »)	1
$\varepsilon$	Vecteur des erreurs de modélisation	$N \times 1$
$\sigma$	Ecart type	1
$\sigma_y$	Erreur expérimentale relative à la réponse $y$	1
$\sigma^2$	Variance expérimentale	1
$\pi_f$	Précision sur les valeurs prises par le $i^{\text{ème}}$ facteur (discret)	1

$b_{\text{inf},i}$	Borne inférieure du facteur $i$	1
$b_{\text{sup},i}$	Borne supérieure du facteur $i$	1
$B$	Matrice carrée définissant les coefficients des termes quadratiques et des interactions pour les modèles polynomiaux du second ordre	$k \times k$
$CM_a$	Carré moyen factoriel	1
$CMR, CMr$	Carrés moyens dus à la régression	1
$e$	Vecteur des erreurs de mesure (partie non explicative du modèle)	$N \times 1$
$e_i$	Valeur de l'erreur de mesure $i$	1
$E_{Ai}$	Effet principal du facteur $A$ au niveau $i$	1
$Esp(x)$	Espérance du facteur $x$	1
$I, I_m$	Matrice identité, la matrice identité d'ordre $m$	
$I_{AiBj}$	Interaction entre le facteur $A$ au niveau $i$ et le facteur $B$ au niveau $j$	1
$k$	Nombre de facteurs	1
$\max$	En indice, caractérise une grandeur de valeur maximale	
$\min$	En indice, caractérise une grandeur de valeur minimale	
$m_i$	Nombre de modalités du facteur $x_i$	
$N$	Nombre d'expériences (pour un plan donné)	1
$N_{ni}$	Nombre de niveaux pris par le facteur $i$ dans le plan d'expérience	1
$p$	Nombre de coefficients du modèle postulé	1
$SCE$	Somme des carrés des écarts	1
$x_i$	Valeur du facteur $i$	1
$x$	Vecteur des valeurs des facteurs	$k \times 1$
$X$	Matrice du modèle ou matrice des effets	$N \times p$
$X_N$	Matrice des expériences	$N \times (p-1)$
$X'X$	Matrice d'information ou matrice de Fisher	$p \times p$



$(X^t \cdot X)^{-1} \sigma^2$	Matrice de variance-covariance	$p \times p$
$y_i$	Valeur de la réponse expérimentale i	1
$y$	Vecteur des réponses expérimentales, mesurées	$N \times 1$
$\bar{y}$	Moyenne arithmétique des réponses mesurées y	1
$\hat{y}$	Vecteur des réponses estimées	$N \times 1$

Abréviations	Signification
ANOVA	ANalysis Of VAriance
ddl	Degrés de liberté
DE	Domaine d'Etude
DEP	Domaine d'Etude Possible
MPE	Méthode des Plans d'Expériences
MSR	Méthode des Surfaces de Réponses
PE	Plans d'expériences
RSM	Response Surface Methodology
PàC	Pile à Combustible
PEFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
AME	Assemblage Membrane - Electrodes

Notation	Lecture
A	Matrice (ou vecteur)
$A_m$	Matrice carrée d'ordre m
$A_{m \times n}$	Matrice A à m lignes et n colonnes
$A^t$ ou $A'$	Transposée de la matrice A
$A^{-1}$	Inverse de la matrice A
$\hat{A}$	Matrice (ou vecteur) estimé(e)

# Introduction générale

Dans les prochaines décennies, l'hydrogène pourrait être amené à prendre une place plus grande dans le domaine de l'énergie, aux côtés de l'électricité, en réponse aux problèmes environnementaux (on pense au réchauffement climatique), mais aussi pour faire face à la question de l'indépendance énergétique inhérente à la croissance de la demande mondiale en énergie, et au besoin de chaînes énergétiques plus efficaces. La Pile à Combustible (PàC) est un convertisseur d'énergie performant en terme de rendement, qui transforme l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène en énergie électrique d'une part et en chaleur d'autre part. Différents types de pile existent. La pile PEM (à Membrane Echangeuse de Protons ou à Membrane Polymère) correspond à la technologie la plus en vue pour les applications transport. Le véhicule à PàC n'engendre pas de pollution atmosphérique locale et n'émet pas de gaz à effet de serre sous réserve qu'il soit directement alimenté en hydrogène produit « proprement ». Ce type de véhicule peut donc apparaître comme un candidat de choix dans le contexte considéré. D'ailleurs, les constructeurs d'automobiles ont tous d'ores et déjà présenté un ou plusieurs véhicules à PàC. Néanmoins, cette technologie souffre à l'heure actuelle d'un manque évident de maturité technique et économique, peu propice à son déploiement dans le secteur de l'industrie automobile. Du fait de ses coûts encore importants et des problèmes liés à l'approvisionnement, à la distribution de l'hydrogène, ce sont souvent les transports urbains collectifs et leurs véhicules (bus, tramways, tram-trains) qui font figure de futurs premiers candidats potentiels pour le développement de la filière hydrogène. Ces véhicules, réalisés en petites séries, doivent par ailleurs faciliter une mise sur le marché plus généralisée de la PàC. Des verrous techniques et économiques ont d'ores et déjà été identifiés pour les applications transport, principalement la compacité et la masse, la durée de vie en fonctionnement (but : 5000 heures pour l'automobile, davantage pour les transports en commun) et le cyclage, l'environnement climatique et les démarrages à froid (contraintes : température ambiante de  $-20^{\circ}\text{C}$ , voire en deçà :  $-40^{\circ}\text{C}$ ), une température de fonctionnement mal adaptée (objectifs : température supérieure à  $120^{\circ}\text{C}$  pour les piles PEM), la sensibilité aux contaminants (air, carburant, liquide de refroidissement), le stockage de l'hydrogène et la sécurité vis-à-vis de son utilisation, les coûts et la complexité du système.

En quoi la technologie de la PàC est-elle complexe ? Une PàC correspond d'abord, comme son nom l'indique, à un empilement de cellules électrochimiques élémentaires (le « stack » en anglais). Ces cellules sont faites de composants relativement sophistiqués réalisés à partir de matériaux peu ordinaires. Par ailleurs, le réacteur chimique ainsi constitué ne peut fonctionner seul. Il nécessite la présence d'organes auxiliaires devant être contrôlés précisément. Les fonctions à remplir par les organes permettant de placer la PàC dans des conditions opératoires optimales sont nombreuses, et par voie de conséquence, les paramètres physiques à maîtriser au niveau du système PàC le sont aussi. Qui plus est, les phénomènes physiques en jeu dans le générateur sont souvent couplés. Certes, une part importante des verrous à lever pour rendre la technologie PàC plus mûre se situe au niveau des éléments constituant les cœurs de pile. Des recherches « matériaux », très ciblées, sont donc forcément indispensables. Pour autant, compte tenu de la configuration du générateur PàC, qui fait apparaître des échanges énergétiques et fonctionnels importants, une approche système globale doit être envisagée pour obtenir une amélioration des performances. De meilleures connaissances et compréhension des mécanismes régissant le fonctionnement du générateur PàC peuvent être acquises par la réalisation d'analyses expérimentales et par des phases de modélisation. Les générateurs PàC ont par ailleurs des performances qui dépendent fortement des conditions de fonctionnement liées à

l'environnement dans lequel ils se trouvent. De plus, le pilotage de ces systèmes demeure délicat en raison du grand nombre de paramètres physiques mis en jeu tels que le profil du courant imposé par la charge, la température du stack, les températures, pressions, débits, taux d'hydratation du combustible et du comburant... Toutes ces grandeurs ont des impacts sur le fonctionnement du système qui demeurent souvent difficiles à estimer et à exprimer clairement. En effet, les grandeurs sont liées par des relations fortement non linéaires, souvent difficiles à modéliser, et très dépendantes des choix technologiques retenus pour les organes auxiliaires entourant la pile (humidificateur, compresseur ...). L'identification des plages de variation des différents paramètres physiques permettant de caractériser, puis d'optimiser le fonctionnement du stack et du système, est alors généralement effectuée en recourant à un grand nombre d'essais expérimentaux, qui nécessitent à la fois du temps (du fait par exemple des constantes de temps importantes liées aux phénomènes thermiques et à leur contrôle) et des moyens financiers conséquents pour un laboratoire (coût des gaz réactifs notamment).

Dans ce contexte, une approche faisant intervenir la méthodologie des plans d'expériences doit permettre de définir de manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement la PàC. Elle doit aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement du générateur pile et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs. D'autre part, la caractérisation complète du générateur PàC par des plans d'expériences a pour finalité de prédire le comportement du système sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement et d'envisager ainsi, par la suite, des stratégies de pilotage du système visant à optimiser un critère déterminant de fonctionnement tel que le rendement, la consommation d'hydrogène, la puissance électrique maximale, voire la durée de vie du stack. Des modèles « statistiques » doivent pouvoir être élaborés dans ce sens ; ils permettront alors de choisir les niveaux des paramètres physiques de façon appropriée pour optimiser un critère donné (tension de pile maximale par exemple). La mise en place d'une telle méthodologie a aussi pour autre but de rendre plus aisée et plus objective la comparaison entre différents stacks. La méthode des plans d'expérience doit finalement constituer une aide permettant de juger du niveau utile de complexité à adopter pour le développement ou l'adoption d'un modèle de PàC en vue d'une application donnée.

Nous tentons d'apporter des réponses à cette problématique dans ce mémoire de thèse qui comprend six chapitres.

Nous effectuons tout d'abord dans le premier chapitre une description générale de la PàC et plus précisément de la pile PEM car c'est ce type de pile qui a été étudié dans le cadre de cette thèse. Nous faisons aussi une description succincte des différents phénomènes physicochimiques se déroulant au sein d'une telle PàC. L'objectif n'est pas ici de décrire de façon détaillée et exhaustive tous les phénomènes présents dans la pile, mais plutôt de mettre en évidence des couplages énergétiques difficiles à quantifier. Nous suggérons aussi un certain nombre de problèmes liés à l'entreprise de la modélisation de la PàC. Ils résident principalement dans la limite intrinsèque des modèles à reproduire les phénomènes réels, fluctuants et dispersés par nature. Il est en effet bien évidemment impossible de représenter et de faire intervenir tous les phénomènes physiques entrant en jeu dans un système tel que la PàC, ou du moins de les prendre en considération de manière exacte. Par ailleurs, le calage et la validation des modèles, de connaissance en particulier, s'apparente souvent à une véritable « chasse aux paramètres ». Nous ferons ainsi apparaître dans ce chapitre le besoin d'une méthode expérimentale peu coûteuse permettant notamment de mieux apprécier les influences relatives des différents paramètres physiques rencontrés.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons des éléments essentiels sur la méthodologie des plans d'expériences qui permettront au lecteur de cette thèse, non familiarisé avec cette approche, de mieux appréhender les travaux décrits dans les chapitres suivants. Deux aspects principaux de la méthodologie sont abordés : la technique de criblage et la méthodologie des surfaces de

réponses. La technique de criblage est mise à profit pour explorer un domaine expérimental inconnu. Les plans sont alors conçus de manière à isoler les facteurs influents et à examiner les effets principaux des facteurs. La méthode des surfaces de réponse est mise en œuvre pour élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés. Elle permet une étude plus qualitative des facteurs. Son utilisation est intéressante dès lors qu'il faut effectuer des optimisations, mettre au point des formulations permettant d'estimer les interactions entre facteurs ainsi que des effets quadratiques.

Nous présentons dans le troisième chapitre une première application de la méthodologie des plans d'expériences au domaine de la PàC. L'objectif est double : mieux saisir l'intérêt de la méthode dans le contexte qui nous intéresse et illustrer de manière concrète les concepts introduits dans le chapitre II. Des plans d'expériences sont proposés ici de manière à étudier l'influence des valeurs de débits et de pressions des gaz réactifs, hydrogène et air, sur la puissance et le rendement maximaux d'une pile PEM utilisée en mode régulation de pression. L'étude doit notamment aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement du générateur pile et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs. La démarche, son formalisme et les outils statistiques adoptés sont particulièrement explicités dans ce chapitre.

La méthode des plans d'expériences, de par les outils statistiques qui lui sont associés, est également un moyen à privilégier pour exploiter et analyser des séries d'essais qui ont été plus classiquement conduits, en utilisant initialement des méthodes moins formelles. Dans cette optique, des études et des analyses sont menées à partir des résultats expérimentaux collectés en 2004 sur une pile Helion 5kW dans le cadre du projet SPACT. Les essais effectués en 2004 avaient été initialement définis au début du projet en considérant des techniques de conception expérimentales classiques, mais aussi et déjà des approches issues de la méthodologie des plans d'expériences, avec l'objectif de rendre possible l'étude ultérieure des impacts relatifs des paramètres physiques étudiés sur la tension de la PàC. Des essais supplémentaires et des analyses sont réalisés pour estimer les impacts des différents facteurs sur la tension de pile. Le travail présenté ici vise à prouver que la méthode des plans d'expériences peut être un moyen approprié pour caractériser un stack, pour analyser des mesures existantes et améliorer les conditions de fonctionnement d'une PàC.

Le L2ES et l'INRETS mènent en commun des travaux visant à contribuer à l'amélioration des performances des générateurs PAC en termes de durée de vie et de fiabilité. Le but principal est de rechercher et d'assurer pour la PàC des conditions de fonctionnement optimales, conduisant à des rendements élevés au niveau du système mais aussi à une fiabilité et à une longévité accrues. Un programme de recherche a été initié et sa première phase a été consacrée à l'étude d'une pile PEM fonctionnant en régime stationnaire pendant 1000 heures dans des conditions proches de son régime nominal. Le travail présenté dans ce cinquième chapitre vise à mener une analyse expérimentale de cet essai d'endurance au moyen des outils et méthodes liés aux plans d'expériences. Le vieillissement étant un phénomène extrêmement complexe à modéliser, nous avons privilégié l'approche expérimentale de la méthodologie des surfaces de réponses qui permet notamment de déterminer les conditions de fonctionnement conduisant à une moins grande sensibilité des performances de la PàC au vieillissement.

Le dernier chapitre constitue une sorte d'ouverture vers des travaux de recherche futurs qui pourraient être menés en utilisant la méthodologie des plans d'expérience dans le domaine des PàC et en particulier dans l'optique du développement de modèles de connaissance. Nous pensons en effet que la méthode peut être très utile pour définir et organiser les essais destinés à obtenir des données permettant le calage et la validation de modèles physiques. La technique des plans d'expériences doit aussi offrir une aide pour juger du niveau utile de complexité à adopter lors de l'élaboration ou lors du choix d'un modèle physique de pile, ou de système pile, en vue d'une application donnée. Nous montrons, à travers trois exemples différents, comment les plans et leurs outils peuvent être mis en œuvre pour caractériser des zones physiques particulières de la

PàC, à savoir les plaques bipolaires distribuant les gaz et les pertes de charges associées au passage des réactifs en leur sein, puis la membrane polymère et sa résistivité qui varie en fonction des conditions d'humidification. En dernier lieu, nous nous intéressons à nouveau à l'aspect durée de vie des PàC.

# Chapitre I

## Les Systèmes Pile à Combustible

# Chapitre I

---

## Les Systèmes Pile à Combustible

### I.1 INTRODUCTION

---

Dans le contexte général des recherches visant à la fois une plus grande diversification et une meilleure efficacité des chaînes énergétiques, offrant des bilans environnementaux plus favorables, la pile à combustible (PàC) apparaît toujours pour beaucoup comme une technologie au potentiel prometteur. La pile à combustible (PàC) n'est pas une source d'énergie mais un convertisseur qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible en électricité par voie électrochimique. Associée au vecteur d'énergie hydrogène, la PàC peut être un moyen de production électrique efficace en terme de rendement. Cependant, derrière la simplicité affichée de son principe de fonctionnement, la PàC apparaît en fait encore comme un objet relativement compliqué à mettre en œuvre techniquement, bien difficile à mettre sur le marché, en particulier sur celui du véhicule.

Nous effectuons tout d'abord dans ce premier chapitre une description générale de la PàC et plus précisément de la pile PEM, à membrane échangeuse de protons ou à membrane polymère, car c'est ce type de pile qui a été étudié dans le cadre de cette thèse. Nous faisons une description technologique assez succincte des différents phénomènes physicochimiques se déroulant au sein d'une PàC. L'objectif n'est pas de décrire de façon détaillée et exhaustive tous les phénomènes présents dans la pile, mais plutôt de mettre en évidence des couplages énergétiques difficiles à quantifier. Nous suggérons aussi un certain nombre de problèmes et de limites liés à l'entreprise de la modélisation de la PàC. Nous ferons ainsi apparaître dans ce chapitre le besoin d'une méthode expérimentale peu coûteuse permettant notamment de mieux apprécier les influences relatives des différents paramètres physiques rencontrés.

## I.2 LA PILE A COMBSTIBLE PEM

---

### I.2.1 HISTORIQUE

Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène [Lar03] [F. C. Handbook] [Per05]. Partant de ce procédé, Sir William Grove expérimenta en 1839 la première PàC. En 1930, F. T. Bacon travailla sur une pile hydrogène/oxygène fonctionnant en milieu KOH aqueux. Dans les années 1960 et 1970, les PàC ont ensuite fait l'objet de nombreux travaux qui ont abouti aux applications spatiales : alimentation en énergie électrique des capsules Gemini (pile PEM), Apollo (pile alcaline) et de la navette spatiale. Au début des années 70, avec la mise au point de membranes polymères solides échangeuses de protons (à base de Nafion), par Dupont de Nemours, la technologie des piles PEM connut un développement important. Un contrat avec le département canadien de la défense pour la propulsion d'un sous-marin de poche est à l'origine des recherches sur les PAC effectuées dans les années 80 par la société Ballard, aujourd'hui leader dans le domaine de la pile PEM. Les travaux réalisés sur les matériaux mis en œuvre dans les piles et sur l'intégration du système PàC ont ensuite donné lieu à des réalisations plus compactes. Les nouveaux générateurs ont alors permis d'envisager des applications potentielles dans le domaine de la fourniture d'énergie délocalisée et dans celui des transports. Depuis une dizaine d'années, de petites unités de production d'électricité et de chaleur fonctionnant à partir d'une PàC sont implantées un peu partout dans le monde, y compris en Franche-Comté [Jem06] [Lim04]. De plus, les grands constructeurs automobiles ont désormais tous présenté un ou plusieurs démonstrateurs à PàC.

### I.2.2 LA PILE PEM ET LES AUTRES TYPES DE PILES A COMBUSTIBLE

Les différents types de PàC sont généralement répertoriés et classés en fonction soit de la nature de l'électrolyte utilisé dans les empilements, soit de la température de fonctionnement. Les piles à basse température (plage de température allant jusqu'à 200°C) sont les piles alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell), les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell), les piles alimentées directement en méthanol (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell) et les piles à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell). Les piles à haute température fonctionnent quant à elles entre 600 et 1000°C ; ce sont les piles à carbonates fondus (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) [Lar03].

Pour des raisons essentiellement liées à la fiabilité et à des contraintes d'industrialisation en grande série, le concept d'électrolyte solide est le plus attractif : c'est la raison pour laquelle se dessine aujourd'hui un consensus large pour privilégier deux filières, celle des PàC à acide polymère (PEMFC) et celle des piles à oxyde solide (SOFC).

Parmi toutes les familles existantes de PàC, nous ne nous intéresserons dans cette thèse qu'aux piles PEM. Actuellement, cette technologie apparaît effectivement comme la meilleure alternative pour les applications transports car elle comporte deux avantages majeurs. Le premier provient de l'utilisation d'une membrane solide qui contrairement aux électrolytes liquides doit garder une meilleure stabilité de fonctionnement lorsque le stack est soumis à diverses vibrations mécaniques. Le second point fort de la technologie PEM provient de sa basse température de fonctionnement. Celle-ci permet une mise en température relativement rapide et donc, dans le cas



d'une application transport, des temps de démarrage réduits [Gar06]. La technologie PEM concentre actuellement les plus gros efforts de recherche et développement dans le monde et en France. Ainsi, l'appel à projet PAN-H 2005 de l'Agence Nationale de la Recherche consacre 80% de son budget à la technologie PEM, 15% aux SOFC et 5% aux piles à membrane céramique conducteur protonique [ANR]. D'un point de vue général, les recherches visent essentiellement à augmenter les performances globales du système PàC (en terme de rendement, de durée de vie, de fiabilité, de compacité, de masse) et à diminuer les coûts. Aujourd'hui un système PàC coûte environ 10000€/kW alors que les prix demandés par le marché sont systématiquement inférieurs à 1500€/kW (750 à 1500€/kW pour les applications stationnaires, 150€/kW pour les transports en commun, 30 à 50€/kW pour le véhicule individuel) [Clés CEA N° 44]. Un effort important de recherche et développement reste donc à accomplir afin de rendre la technologie compatible avec les exigences des marchés visés.

### I.2.3 DESCRIPTION GENERALE D'UNE PAC PEM

Une PàC PEM est un générateur qui convertit directement l'énergie d'un combustible (hydrogène pur ou hydrocarbure) en énergie électrique, par un procédé électrochimique. Le bilan de la réaction finale est la production d'électricité, d'eau et de chaleur (I. 1).



À l'instar de tout générateur électrochimique ou batterie, la PàC est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que la PàC ait un certain nombre de comportements et caractéristiques semblables à ceux d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur plusieurs points. Tout d'abord, une batterie peut être vue comme un dispositif de stockage d'énergie. L'énergie maximale utilisable est déterminée par la quantité de réactants chimiques stockés dans la batterie elle-même. A contrario, les produits réactifs ne sont pas stockés à l'intérieur de la PàC et ses électrodes ne sont pas consommées avec le temps. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe (réservoir pour l'hydrogène, air ambiant pour l'oxygène) et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la PàC, de l'électricité peut être produite [IRH].

Une cellule de PàC PEM est constituée d'un empilement élémentaire anode – électrolyte - cathode alimenté en réactifs par l'intermédiaire de plaques distributrices. La Figure I- 1 représente un schéma de principe pour le fonctionnement d'une cellule élémentaire de pile PEM.

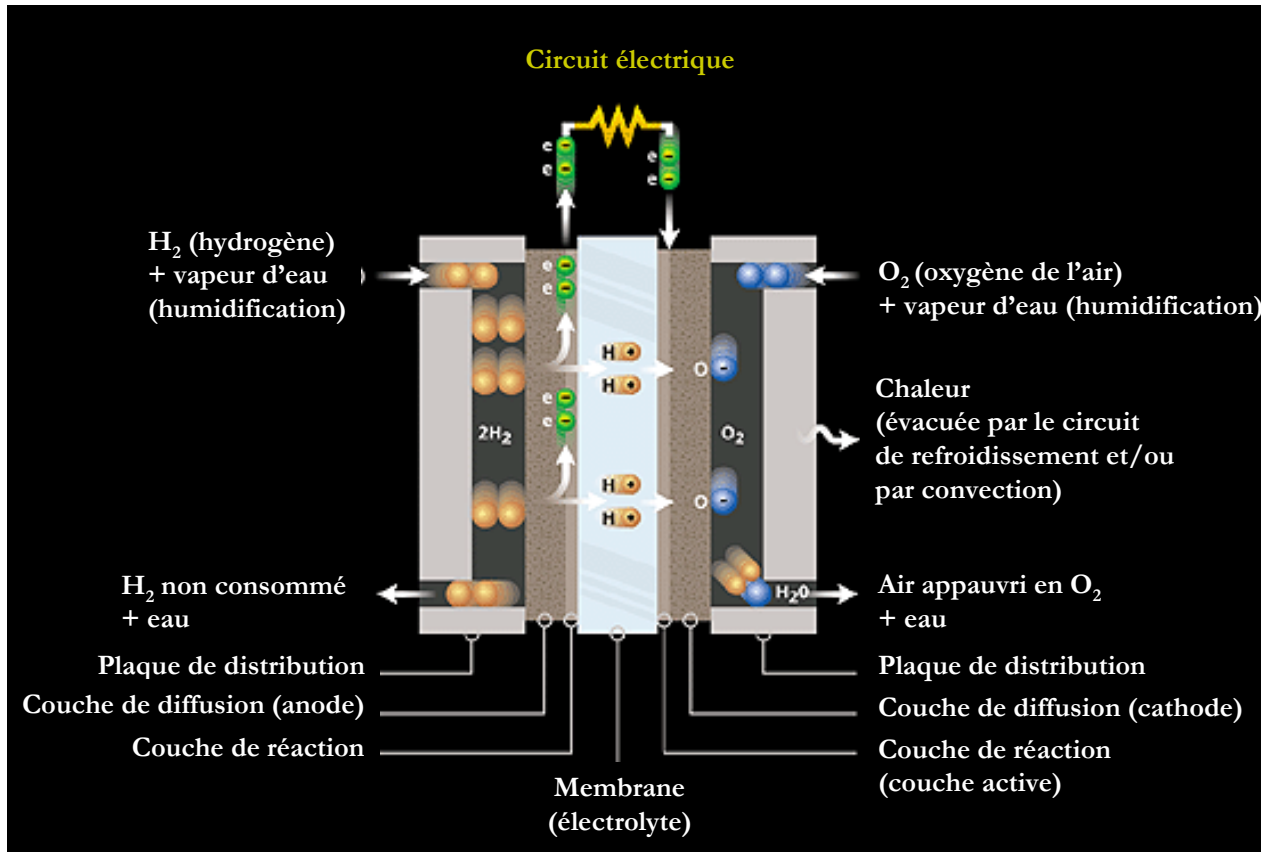


Figure I- 1 : Description générale du fonctionnement d'une PàC de type PEM [Bal]

La différence de potentiel aux bornes de chaque cellule de pile est faible ; en fonctionnement, elle est inférieure au Volt. Dans la pratique, la PàC est souvent constituée d'un certain nombre de cellules élémentaires raccordées en série électriquement et en parallèle sur le plan fluide. L'empilement de cellules, communément appelé stack, permet alors de disposer d'un niveau de tension suffisant.

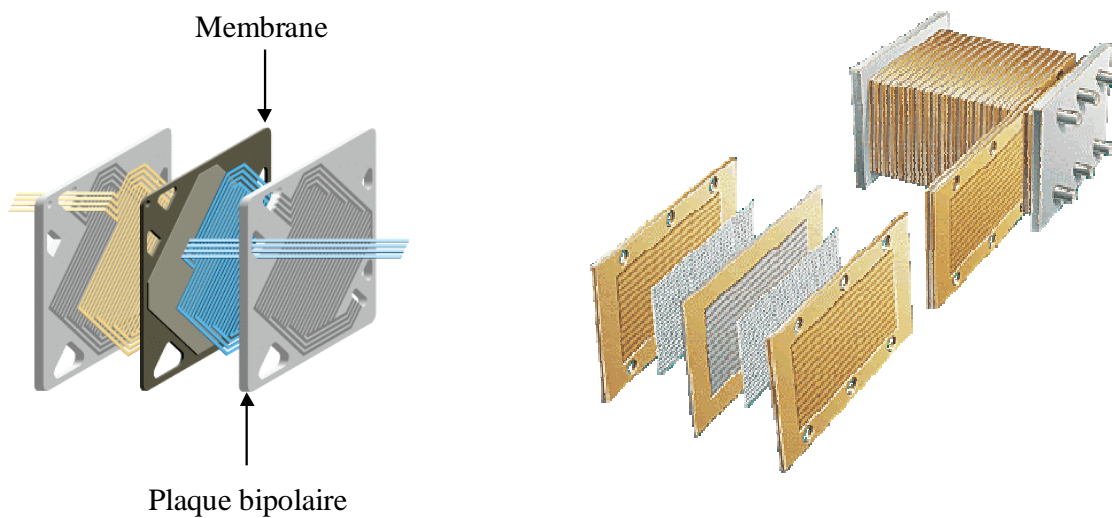


Figure I- 2 : Schémas représentant une cellule élémentaire et un empilement (stack) [Bal]

## I.2.4 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le principe de fonctionnement d'une PàC PEM correspond au principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, là où l'électrolyse de l'eau la dissocie en ses éléments constitutifs : hydrogène et oxygène, la PàC les réunit de manière électrochimique pour produire de l'électricité, rejetant de ce fait de l'eau.

Une cellule de PàC comporte deux électrodes (Figure I- 1). L'électrode négative est le siège de la réaction d'oxydation du carburant, généralement l'hydrogène (I. 2). Du côté de l'électrode positive a lieu la réaction de réduction du comburant, généralement l'oxygène de l'air (I. 3). Les faces des électrodes sont recouvertes par un catalyseur à base de platine qui favorise les réactions d'oxydo-réduction. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte : la membrane. Les protons d'hydrogène circulent de l'anode à la cathode à travers elle. Comme les électrons ne peuvent traverser cette membrane, ils circulent (sous la forme d'un courant électrique) par un circuit externe pour atteindre la cathode et produisent ainsi de l'électricité. La cathode est alimentée en oxygène, qui se combine ensuite avec les protons pour former de l'eau (I. 3).

L'ensemble électrode négative – électrolyte – électrode positive constitue le cœur de pile. L'alimentation de celui-ci en réactifs se fait par l'intermédiaire de plaques distributrices. Le carburant et le comburant sont fournis à la pile dans des conditions de pression, température, hygrométrie et pureté définies, de façon continue pour assurer la production du courant.



La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23V (si l'on considère que l'eau produite par la réaction est obtenue sous forme liquide et que par conséquent, on utilise la valeur du Pouvoir de Combustion Supérieur – PCS ; « higher heating value – HHV » pour calculer la tension). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6V pour des densités de courant de 0,6 à 0,8A/cm<sup>2</sup>. Le rendement de tension d'une telle cellule (donné par la relation : tension de cellule / 1.23) est donc d'environ 50%, l'énergie perdue est bien évidemment dissipée sous forme de chaleur [Cea01]. Celle-ci peut éventuellement être réutilisée, en partie du moins dans des systèmes de cogénération ou sur des générateurs équipés de dispositifs à re-circulation de l'humidité (roues enthalpiques par exemple).

## I.2.5 LES PRINCIPAUX COMPOSANTS D'UN STACK DE PAC

### ➔ Les plaques distribuant les réactifs

Une plaque distribuant les réactifs est appelée plaque bipolaire quand elle fournit le combustible sur une des surfaces et le comburant sur l'autre surface (ce n'est pas le cas pour les plaques situées aux extrémités de la pile). D'un point de vue technologique, les plaques bipolaires garantissent, en plus de la distribution des gaz : la tenue mécanique de la pile, la séparation entre les deux réactifs et la conduction du courant électrique. Les gaz sont acheminés par des canaux généralement usinés dans des plaques en graphite. Les canaux sont parfois obtenus par emboutissage de plaques métalliques ou par moulage de matériaux composites [Sch06a]. Certaines piles ne sont pas dotées de plaques à canaux mais de mousses métalliques [Clés CEA N° 50/51].

Les plaques doivent en outre évacuer efficacement les gaz non consommés et l'eau produite par la réaction. Ceci est habituellement réalisé par l'emploi d'un excès de gaz. La

géométrie habituellement adoptée est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque (Figure I- 3). Le nombre de canaux, leurs dimensions, conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer à la fois une répartition homogène des gaz réactifs sur toute la surface de l'électrode et minimiser les pertes de charge (c'est-à-dire les différences de pressions entre l'entrée et la sortie du stack d'une même ligne de gaz).

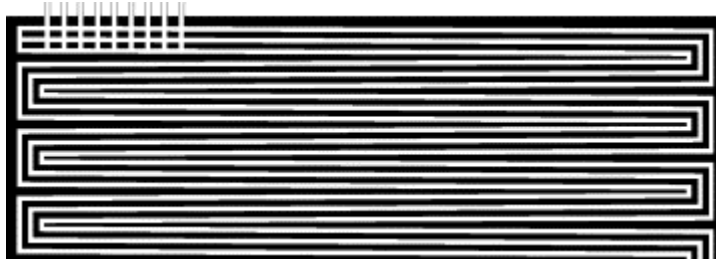


Figure I- 3 : Exemple de plaque bipolaire à canaux, côté air [Sch06a]

Les plaques peuvent contribuer également au refroidissement par des technologies différentes. Dans certains cas, des canaux remplis d'eau permettent une évacuation de la chaleur par échange. Dans d'autre cas, des canaux d'air, confondus ou non avec ceux qui amènent l'oxygène pour la réaction, permettent d'évacuer la chaleur grâce à un flux d'air créé par une soufflante (piles de faibles puissances [Sch05]).

#### ➔ Les couches de diffusion

Les couches de diffusion assurent l'approvisionnement de la couche active (couche de réaction) en gaz réactif généralement hydraté. Cette alimentation en gaz doit être la plus uniforme possible sur la surface de l'électrode afin d'éviter les points chauds (« hot spots ») dus au caractère exothermique de la réaction électrochimique. Les matériaux de couche de diffusion assurent la conduction électrique entre la couche active et les plaques amenant le courant. La couche de diffusion a un rôle très important dans la mesure où elle garantit, grâce au caractère hydrofuge du PTFE (polytetrafluoroéthylène) ou Teflon, une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction, en particulier à la cathode. Une accumulation d'eau liquide augmente la résistance au transport des espèces gazeuses à travers la couche de diffusion et peut même interrompre la réaction en diminuant et limitant la concentration des gaz réactifs au niveau des sites réactifs de l'électrode : c'est le phénomène de noyage. Enfin, les composants de la zone diffusionnelle doivent avoir une bonne inertie chimique dans ce milieu très corrosif.

#### ➔ Les électrodes

Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydoréduction. Pour que la synthèse de l'eau ait lieu, les protons (en solution dans l'eau), l'oxygène (gaz dissous dans l'eau) et le platine (catalyseur solide) doivent simultanément être présents sur le site réactionnel : il s'agit du triple contact (gaz, électrolyte, catalyseur). Pour favoriser la création du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites de réaction. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- être imprégnées d'un catalyseur sur la face en contact avec l'électrolyte.

À l'heure actuelle, les catalyseurs utilisés sont des alliages de platine. La teneur en platine sur les électrodes est généralement de l'ordre de  $0,4$  à  $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ . L'objectif est d'atteindre des quantités de platine inférieures à  $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ , tout en conservant des performances acceptables en termes de tension de cellule, de stabilité des performances dans le temps. Les piles ZSW

utilisées au L2ES sont pourvues d'électrodes (cœurs de pile Gore type Primea 5510) dont les charges en platine valent environ  $0.40 \text{ mg.cm}^{-2}$  [Gore].

### → L'électrolyte

L'électrolyte se présente sous la forme solide d'une membrane d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres. La membrane sert de séparateur entre les deux demi réactions chimiques d'oxydo-réduction. Les piles ZSW utilisées au L2ES sont pourvues de membranes Gore qui ont une épaisseur de  $25 \mu\text{m}$  [Gore]. Cette sorte de membrane est constituée d'un matériau polymère perfluoré (type Nafion) sur lequel sont greffés des groupements sulfonates  $\text{SO}_3^-$ . Très hygroscopique, la membrane doit rester bien hydratée pour permettre le déplacement des ions  $\text{H}^+$  associés aux groupements sulfonates  $\text{SO}_3^-$  de l'anode vers la cathode [Lar03]. De l'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (côté cathode) et migre de part et d'autre de la zone de catalyse à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane. Le transport de l'eau à travers la membrane est géré par deux effets physiques :

- l'électro-osmose qui correspond à l'entraînement de molécules d'eau par les ions  $\text{H}^+$ , migrant de l'anode vers la cathode,
- l'apparition d'un gradient de concentration en eau aux extrémités de la membrane, conduisant généralement à une diffusion de la cathode vers l'anode.

Cette membrane électrolytique est de type acide, ce qui évite les problèmes de carbonatation rencontrés avec les piles alcalines mais rend impossible l'utilisation de catalyseurs au nickel.

Une membrane de PàC doit posséder les propriétés suivantes :

- être une bonne conductrice ionique, plus précisément protonique pour une PEM,
- être un bon isolant électronique,
- être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène,
- avoir une bonne tenue mécanique face aux contraintes de température, de pression et d'hydratation.

Depuis quelques années sont aussi apparues des piles PEM fonctionnant à des températures intermédiaires, entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$ , et dotées par exemple des membranes à base de polybenzimidazoles sulfonés (PBI) [PEMEAS]. Ces nouvelles membranes doivent normalement permettre une meilleure tolérance au monoxyde de carbone et au sulfure d'hydrogène, rendre inutile l'humidification des réactifs en amont du stack et faciliter les échanges de chaleur entre la pile et son environnement.

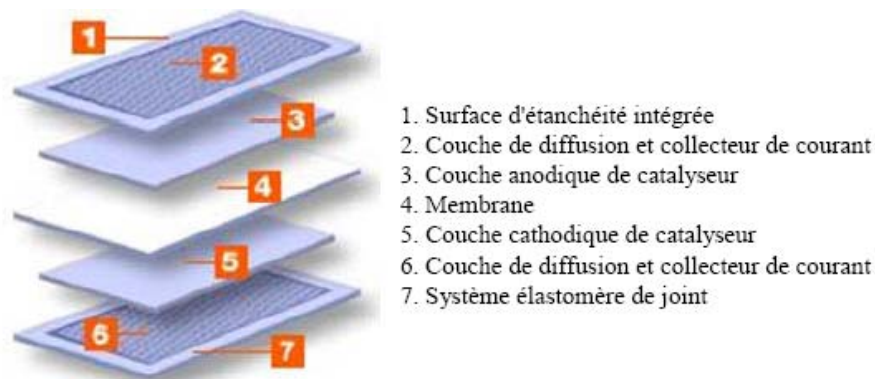


Figure I- 4 : Assemblage du cœur de pile [3M]

## I.2.6 SYSTEME PILE A COMBUSTIBLE EMBARQUE

Le système ou générateur PàC se compose donc de la pile et de composants auxiliaires destinés à la faire fonctionner. La figure ci-dessous fait apparaître un exemple de schéma relatif à un système PàC embarqué.

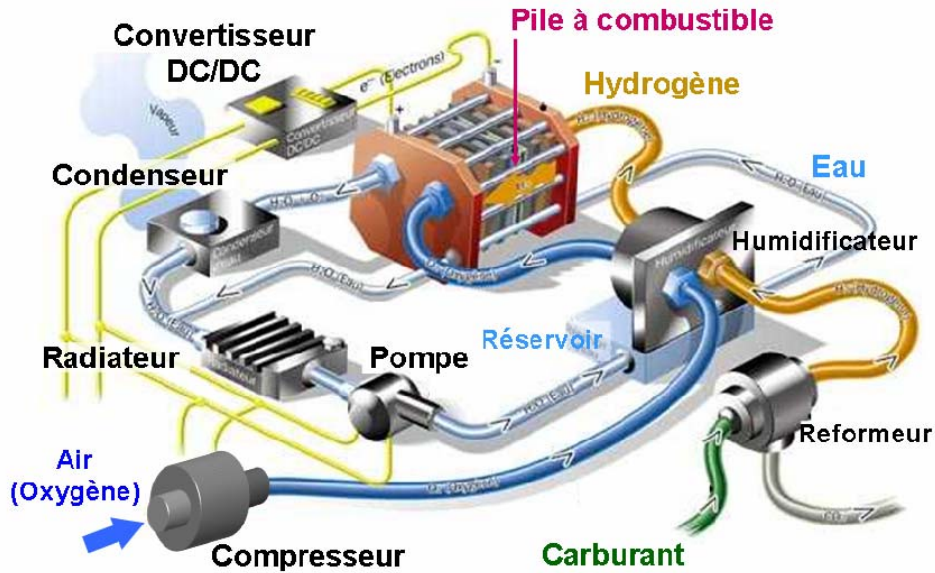


Figure I- 5 : Schéma illustrant les différents éléments d'un système PàC (source : [PSA])

Les auxiliaires assurent notamment l'approvisionnement des réactifs, leur conditionnement, l'évacuation des produits et de la chaleur, la conversion et l'exploitation de l'énergie électrique. Il est ainsi possible de décomposer le système PàC en plusieurs sous-systèmes assurant ces fonctions de base au sein d'un véhicule.

### ➔ Le conditionnement entrée-sortie cathode

La PàC peut être alimentée soit directement en oxygène pur stocké sous pression dans un réservoir [Die05], soit en air. Dans ce cas, l'air est fourni au moyen d'un compresseur ou d'une soufflante. Le choix de la pression de fonctionnement a une influence sur le rendement de la conversion électrochimique, sur le procédé d'humidification des réactifs et sur la consommation en énergie du compresseur. Un fonctionnement à haute pression permet d'obtenir de plus fortes densités de puissance pour la pile ; il facilite aussi la gestion hydrique et thermique. L'utilisation d'une turbine de détente en sortie cathode peut éventuellement permettre de récupérer une partie de l'énergie de compression. Un fonctionnement à basse pression conduit au niveau de la pile à un rendement en tension moins bon et oblige à augmenter la capacité de l'ensemble humidification / condensation. Par contre, à basse pression, la consommation du compresseur est réduite. L'air sort de la cathode généralement saturé d'humidité et en présence d'un flux d'eau liquide.

### ➔ Le conditionnement entrée-sortie anode

Le combustible utilisé au sein de la pile PEM est l'hydrogène. Il peut être stocké dans un réservoir ou bien produit à partir d'un hydrocarbure, généralement du méthanol, au moyen d'un reformeur. Une alimentation en hydrogène pur permet l'optimisation de la quantité d'énergie embarquée : il est ainsi possible de faire réagir au moins 90 % de l'hydrogène embarqué,

l'hydrogène non consommé correspondant à des purges. Le circuit hydrogène peut intégrer une boucle de re-circulation (avec pompe). Des humidificateurs et condenseurs peuvent aussi être mis en œuvre.

### ➔ Le refroidissement et l'humidification

Dans un générateur PàC, les sources de chaleur sont nombreuses : pertes thermiques de la réaction électrochimique, échauffement de l'air lors du travail de compression, échauffement des organes électriques tels que les moteurs de pompes et les convertisseurs, chaleur libérée par les réactions exothermiques liées au processus de reformage. A contrario, des apports de chaleur sont nécessaires à l'humidification des gaz, aux réactions endothermiques dans le cas du reformage (vapo-reformage). Dans une pile PEM, il n'est guère envisageable d'effectuer des échanges de chaleur entre les sources et les puits de chaleur : ainsi, la chaleur due à la réaction dans la pile, maintenue à une température souvent inférieure à 80 °C environ, ne permet-elle pas d'humidifier les réactifs. Le circuit de refroidissement d'un système PàC destiné à une application automobile est souvent complexe ; il peut être scindé en plusieurs circuits. La stratégie de refroidissement des stacks est beaucoup discutée et aucune solution universelle n'a encore été trouvée. Bien que la PàC soit un générateur à haut rendement, l'énergie thermique à évacuer n'est pas négligeable. La contribution des flux des gaz à l'évacuation de la chaleur étant très faible, un système de refroidissement doit dans la plupart des cas être intégré au stack. Le problème du refroidissement de la pile peut cependant être envisagé en fonction du niveau de puissance. Pour des piles dont la puissance maximale est environ 1 kW, un refroidissement par air (convection) peut être effectué. Pour des piles dont la puissance est supérieure à 1 kW, le refroidissement est généralement réalisé par un fluide.

Nous avons vu qu'il était impératif de préserver la charge en eau dans la membrane de la pile. Il convient donc souvent d'humidifier les gaz avant leur entrée dans le stack.

### ➔ La conversion et l'exploitation de l'énergie électrique

L'énergie électrique issue du stack doit en général être conditionnée (adaptation de la tension à l'aide d'un convertisseur électronique élévateur) de manière à pouvoir être utilisée au niveau du groupe moto-propulseur. De plus, la supervision du système PàC doit être assurée par des dispositifs de contrôle électroniques.

Tous les auxiliaires, s'ils sont indispensables au fonctionnement de la pile, n'en sont pas moins des consommateurs d'énergie parasitant directement la production de la pile. Ces organes peuvent représenter jusqu'à 60% en masse et en volume du système et une dépense énergétique de l'ordre de 20% [Cea01].

## I.2.7 LA PILE A COMBUSTIBLE SUR LE BANC D'ESSAI

Sur un banc d'essai, la pile est très instrumentée. Elle est entourée d'organes permettant le conditionnement des réactifs (hydrogène, air) et leur régulation tels que des détendeurs, des vannes, des canalisations, des régulateurs de débit, des pompes, des appareils de mesure (thermocouples et sondes de température, débitmètres, capteurs de pression...) et un système de contrôle commande. Des informations sur les bancs d'essais de la plateforme de Belfort peuvent être trouvées dans [Har03 rapport INRETS] [Can04 FDFC]. Nous donnerons aussi dans les chapitres suivants un certain nombre d'explications sur le fonctionnement des moyens de test utilisés au cours de cette thèse.

La Figure I- 6 représente un schéma fonctionnel du banc 1kW pour PàC PEM, disponible au laboratoire. Le schéma fait apparaître la complexité du système.



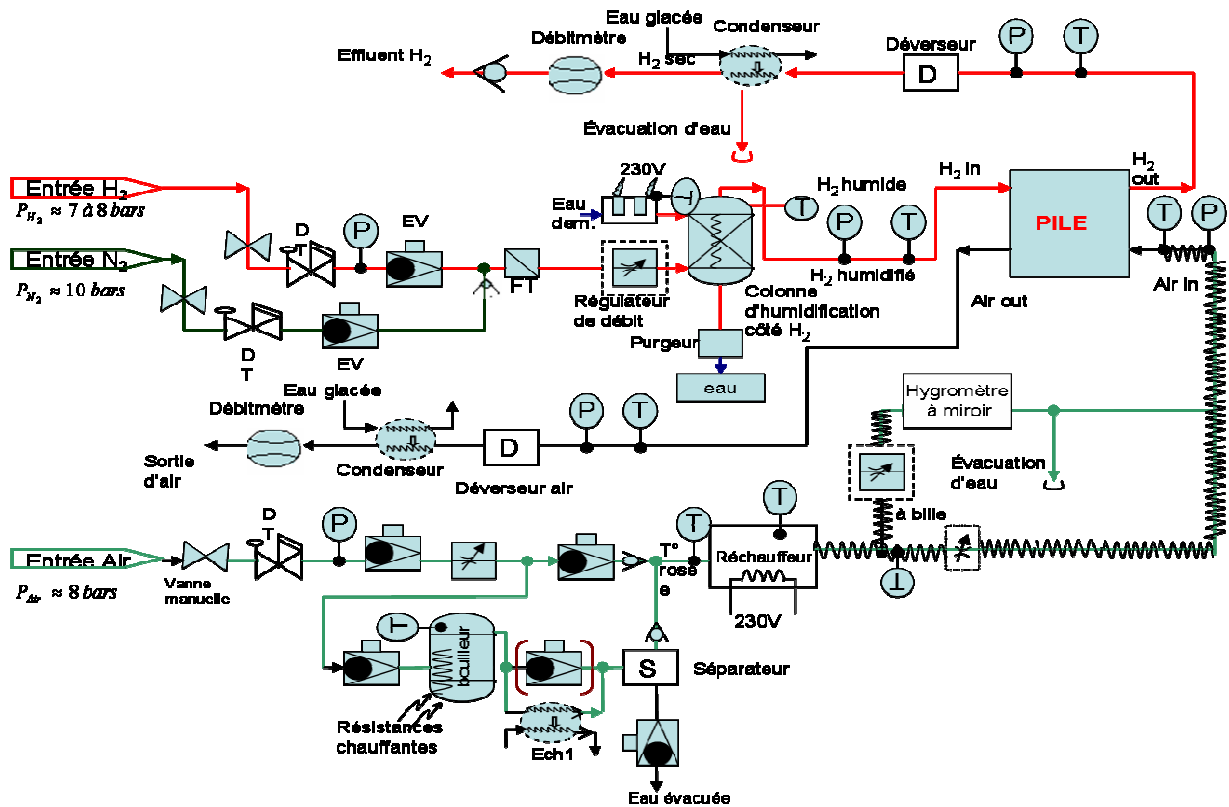


Figure I- 6 : Schéma fonctionnel du banc L2ES 1kW pour PàC PEM (circuits des gaz)

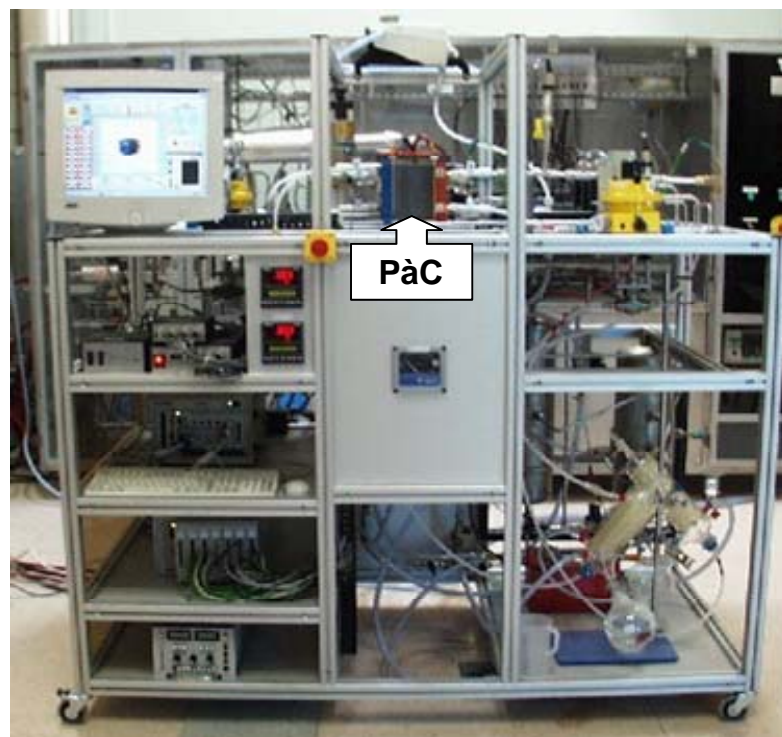


Figure I- 7 : Photographie du banc 1kW et PàC PEM 500W du constructeur ZSW



### I.2.8 PERFORMANCES DU SYSTEME PAC

Les performances de la PàC sont fortement liées aux variations des paramètres de fonctionnement maîtrisables (par exemple : les températures, les pressions, les compositions des gaz, les facteurs d'utilisation des réactifs, les densités de courant...) ainsi qu'à d'autres facteurs moins contrôlables (impuretés, durée de vie...). La figure I- 8 illustre la forte dépendance de la tension de cellule en fonction des conditions d'utilisation. Un contrôle des grandeurs physiques est indispensable pour aboutir à une utilisation optimale du stack

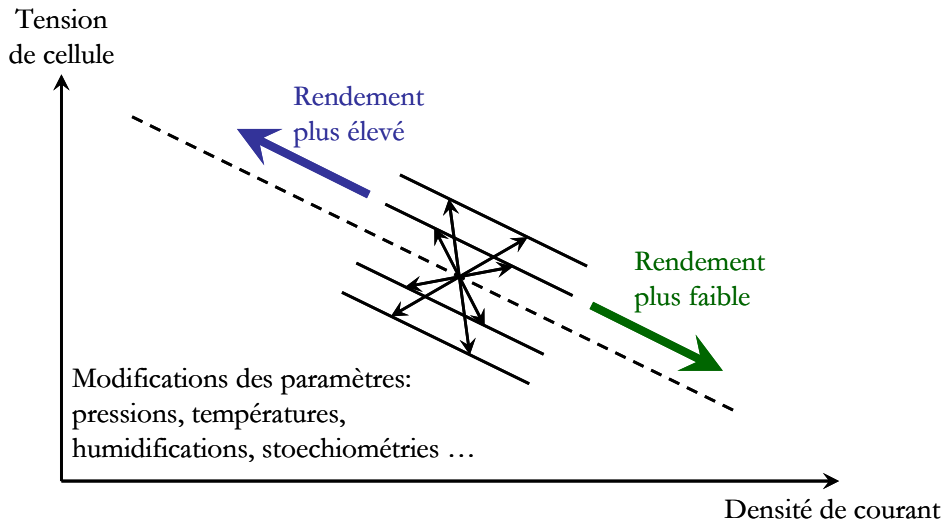


Figure I- 8 : Flexibilité des points de fonctionnement vis-à-vis des paramètres de la pile

La figure I- 8 représente la caractéristique densité de courant – tension de cellule. Un changement dans les conditions de fonctionnement peut avoir un impact bénéfique ou néfaste sur les performances de la pile et sur les performances du système. Les influences de ces paramètres opératoires sont souvent difficiles à quantifier précisément et peu évidentes à exprimer clairement par des relations mathématiques. Pourtant, prédire le comportement du système PàC sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement apparaît comme étant de plus en plus indispensable pour parvenir à des applications larges de cette technologie.

## I.3 DIFFERENTES APPROCHES POUR LA MODELISATION DES PILES A COMBUSTIBLE

La modélisation des piles correspond à une phase très importante des recherches car elle participe à une meilleure compréhension et représentation des phénomènes mis en jeu au sein des PàC. Il existe ainsi, à ce jour, un certain nombre de modèles de piles PEM qui ont chacun leurs propres spécificités et utilités.

La construction d'un modèle dépend généralement de l'utilisation à laquelle il est destiné : un modèle peut servir à concevoir, comprendre, prévoir ou commander. Il peut s'appuyer sur l'expression de lois physiques (modèle de connaissance) ou à contrario sur une retranscription comportementale des données collectées expérimentalement (modèle de représentation, dit « boîte noire »). Les modèles développés utilisent en fait fréquemment des approches intermédiaires (pouvant être qualifiées de « boîtes grises »).

Les années 1990 et 2000 surtout ont vu, dans le monde et en France, le développement d'un nombre important de modèles de PàC et systèmes PàC. Les travaux menés ont été liés notamment au besoin et à la volonté de restreindre au mieux la phase du prototypage, très coûteuse dans le domaine des générateurs piles. Cette période a également été accompagnée d'une généralisation de l'outil informatique et d'une amélioration forte des possibilités en termes de moyens affectés à la modélisation. Les modèles proposés varient en fonction de leur niveau de complexité, des échelles de temps et de dimensions sur lesquelles se déroulent les phénomènes étudiés. Les modèles deviennent très, voire trop compliqués (temps de calcul informatique rédhibitoire) lorsque l'on tente de tenir compte de l'ensemble des phénomènes. C'est pour cette raison que la modélisation doit encore être faite dans une optique précise, en trouvant un juste équilibre dans le degré de finesse à adopter lors de la description des différents phénomènes et en gardant à l'esprit les limites du modèle.

Des synthèses relatives aux modèles de PàC existants peuvent être trouvées par exemple dans [Biy05] [Hara04] [Pér06]. A présent, des modèles de PàC ou de composants de pile sont également disponibles dans le commerce (applications du logiciel Fluent par exemple [FLUENT]). Dans le domaine du génie électrique, de nombreuses approches de modélisation ont également été mises en œuvre ces dernières années [Rapport Programme Energie CNRS05] [L2ES rapport d'activités] [Can02, chapitre 2]. Nous donnons ci-dessous une liste non exhaustive des approches.

#### ➔ **Modélisation du comportement statique et dynamique par des « boîtes noires »**

L'objectif est de décrire le comportement d'une PàC sans avoir recours aux paramètres internes du composant électrochimique. Les paramètres internes (températures locales du cœur de pile par exemple) sont en effet souvent peu évidents à définir et à estimer. Le principal inconvénient de ce type de modèle est bien sûr l'absence de liaison avec les phénomènes physiques mis en jeu.

La caractéristique statique courant – tension d'une PàC (courbe de polarisation) peut ainsi être représentée par un simple tableau de point ou par une fonction mathématique quelconque sans signification physique, du type loi polynomiale. Celle-ci peut représenter très précisément l'allure de la tension pour des conditions physiques données. Par contre, sa plage de validité ne dépasse pas celle des essais qui ont permis l'identification de ses coefficients. Ce type de courbe courant – tension peut par exemple être utile à l'électrotechnicien devant concevoir un convertisseur pour la pile et qui a par conséquent besoin, lors d'une première étape de dimensionnement, de connaître les plages de tension et de courant du stack. L'électrotechnicien doit néanmoins savoir que, pour d'autres conditions de température, de pressions, la courbe de polarisation peut avoir une allure autre. Le modèle obtenu par cette méthode est donc établi pour une configuration d'essai et un mode de fonctionnement bien déterminé.

Dans l'hypothèse d'une représentation d'un phénomène par une fonction mathématique, linéaire ou non linéaire, des méthodes de régression peuvent être mises en œuvre pour estimer en un temps très court les différents paramètres de l'expression retenue. Ce type de démarche peut également être retenu pour représenter des phénomènes dynamiques tels que la réponse de la PàC à des sollicitations en créneaux de courant.

Les réseaux neuromimétiques constituent une alternative à ce type d'approche. Les comportements statiques et dynamiques d'une PàC peuvent être reproduits après des phases d'apprentissage [Jem04]. La commande, le contrôle et le diagnostic sont les principaux domaines d'application de ce type de modèle.

#### ➔ **Modélisation semi-physique ou semi-empirique (« boîte grise »)**

L'approche par circuits électriques équivalents permet de décrire le comportement électrique, voire énergétique, de la PàC. Les différents éléments du circuit reflètent d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux. Ils peuvent de plus, dans certains

cas, décrire le comportement fréquentiel du composant électrochimique ; ils constituent alors des modèles dynamiques. Ces modèles permettent de conserver un certain lien avec les phénomènes physiques et sont assez facilement paramétrables. Ils sont aussi relativement facilement implantables dans les simulateurs de type circuit utilisés en génie électrique. Ils peuvent dans ce cas être aisément associés à des modèles de convertisseurs électriques en vue d'élaborer des lois de commande, d'étudier l'interaction entre un système PàC et un réseau électrique de distribution ou embarqué [Val04] [Lac04] [Can02a]. La réponse électrique de la pile peut être modélisée par une source de tension mise en série avec une résistance dont la non linéarité ne dépend que du courant. Soit on considère que c'est un modèle purement statique dont on n'attend aucune réponse temporelle, soit on considère qu'il constitue une représentation fréquentielle valable pour une fréquence ou pour une plage de fréquences restreinte (de l'ordre du kHz) correspondant au comportement purement résistif de la PàC.

La tension aux bornes d'une cellule ou d'un stack peut être calculée au moyen d'une fonction paramétrée par le courant de pile, sa température, les pressions des réactifs, le chargement en eau de la membrane... La forme mathématique de la fonction repose sur des concepts physiques (ainsi, une dépendance logarithmique de la tension en fonction du courant reflète-t-elle un phénomène d'activation). Le domaine de validité de ce type de modèle semi-empirique est plus étendu que celui du modèle de représentation pure évoqué dans le paragraphe précédent. Les résultats de simulation sont toujours qualitativement corrects même si, dans des conditions physiques particulières, ce modèle peut s'avérer être un peu moins précis que le modèle de représentation.

Une expression du type  $U = f(I, T, P, \dots)$  permet d'observer les effets de la variation du courant ( $I$ ), de la température ( $T$ ), de la pression ( $P$ ) ... sur la tension de pile ( $U$ ). Il faut conserver à l'esprit que la forme de l'expression mathématique de la tension a été établie en considérant des phénomènes électrochimiques se déroulant dans le cœur de pile. Or, souvent, dans de nombreux modèles, les pressions des réactifs par exemple, venant alimenter l'équation de la tension de pile, ne correspondent pas aux conditions locales de pressions (au niveau de l'AME) mais à celles du canal. Les phénomènes hydrauliques, thermiques ayant lieu entre le canal et le cœur de pile ne sont alors pas pris en compte. Les paramètres présents dans l'expression de la courbe de polarisation sont eux-mêmes difficiles à évaluer ; les mesures ne peuvent généralement pas être faites localement, les paramètres doivent être identifiés à partir de mesures de pressions, de températures... externes.

Des circuits électriques peuvent être aussi utilisés pour modéliser des phénomènes fluidiques existant dans les PàC et dans les systèmes PàC. Une modélisation dynamique et de type monophasique, basée sur une analogie électricité – fluide, a ainsi été proposée au L2ES pour les actionneurs et éléments assurant le passage et le conditionnement des gaz [Chn04]. Chaque organe est représenté par un circuit RC (Résistance Capacité) pour modéliser d'une part les pertes de charges des fluides, d'autre part le volume occupé par le mélange de gaz (azote, oxygène, vapeur d'eau du côté cathodique et azote, hydrogène, vapeur d'eau du côté anodique).

### ➔ Modélisation physique ou mécanistique

Si le but est de comprendre et de prévoir le comportement d'un système, on aura recours à un modèle de connaissance, celui-ci présentant un domaine de validité plus étendu que celui d'un modèle de représentation. Etablir un modèle de connaissance, c'est décrire un processus de manière scientifique et quantitative. Les mathématiques permettent cette transcription quantitative des problèmes physiques et offrent de nombreux outils pour résoudre les problèmes, partiellement ou complètement. On ramène ensuite la solution dans son contexte d'origine. Cette description du processus permet d'en étudier l'évolution, d'en simuler les variantes, en modifiant certains paramètres.

La modélisation physique d'une PàC est ainsi basée sur la description directe des phénomènes et constituants des cellules. Cette approche nécessite une compréhension fine des

phénomènes électriques, thermiques, fluidiques et électrochimiques associés aux éléments des cellules de la PàC et aussi un accès aux paramètres internes du stack (caractéristiques des matériaux, épaisseur des électrodes...). L'inconvénient de ce type de modélisation réside alors dans la complexité de son élaboration et éventuellement aussi dans des temps de calcul pouvant être longs. La description physique devient rapidement très compliquée du fait des effets des nombreux paramètres et phénomènes investigués, souvent fortement couplés, répartis dans l'espace dimensionnel de la PàC et dépendants des variations liées au temps.

Plusieurs voies sont aujourd'hui envisagées pour aboutir à la modélisation des PàC, des systèmes PàC ou de ses composants. Nous pouvons citer ici :

- la modélisation thermique des PàC PEM [Dum04] [Boi05] [Ram05],
- la modélisation par éléments finis (« Computational Fluid Dynamics » : CFD) [Sch06b],
- la modélisation énergétique (Bond-graphs [Sai04] [Fra05] et REM [Chr05]),
- la modélisation électrochimique (modélisation analytique et fréquentielle par circuits électriques équivalents) [Wal01] [Gar06] [Fon05],
- la représentation par des équations d'états [Her06],
- la modélisation d'auxiliaires tels que le compresseur [Tek02],
- les modèles dynamiques multi-physiques des PàC [Ger96] [Poi00] [Fri03] [Fra05],
- les modèles dynamiques multi-physiques des systèmes PàC [Sch00],

Toutes ces modélisations ont en commun de nécessiter des moyens d'essais et des travaux expérimentaux importants.

## I.4 LIMITES DE LA MODELISATION

### « LA CHASSE AUX PARAMETRES »

---

#### I.4.1 PROBLEMATIQUE

Aujourd'hui, les modèles de PàC développés peuvent offrir un niveau de détail considérable et le problème qui se pose par conséquent peut-être avec le plus d'acuité, concerne l'identification, le calage et la validation de ces modèles. Toutes les approches retenues pour la modélisation passent obligatoirement par une phase expérimentale plus ou moins longue et ardue. Ce sont cependant probablement les modèles physiques qui nécessitent le plus grand nombre d'essais, y compris dans les domaines d'applications connexes au génie électrique. Dans cette « chasse aux paramètres » [Fri02], le besoin d'expérimenter sur des objets disponibles « en vraie grandeur », possédant des niveaux de puissance significatifs, redevient vraiment d'actualité pour pouvoir finalement accéder au retour d'expérience technologique et fonctionnelle, en particulier dans le domaine des transports.

Les expérimentateurs sont amenés à mettre en place des moyens expérimentaux complexes pour tester et développer les PàC et les systèmes PàC dans des conditions de sécurité satisfaisantes (prise en compte par exemple des risques liés à l'hydrogène). Par la suite, l'identification des plages de variation des différents paramètres physiques permettant d'étudier, de caractériser, puis d'optimiser le fonctionnement du stack et du système, est généralement effectuée en recourant à un grand nombre d'essais expérimentaux, qui nécessitent à la fois du temps, une disponibilité des moyens d'essais et des moyens financiers conséquents pour un laboratoire. La longueur des essais est liée en partie aux constantes de temps importantes liées aux phénomènes thermiques et à leur contrôle. Les coûts des expériences sont élevés car les PàC

demeurent encore des objets sophistiqués et rares ; les prix des gaz réactifs sont encore élevés. Dans ce contexte, il apparaît donc important de bien déterminer et organiser les essais à effectuer.

Nous avons déjà mentionné le fait que les PàC et générateurs PàC ont des performances qui dépendent fortement des conditions de fonctionnement liées à l'environnement dans lequel ils se trouvent. De plus, le pilotage et la gestion de ces systèmes demeurent délicats en raison du grand nombre de paramètres physiques mis en jeu tels que le profil du courant imposé par la charge, la température du stack, les températures dans le système et liées à l'environnement, pressions, débits, taux d'hydratation du combustible et du comburant... Toutes ces grandeurs ont des impacts sur le fonctionnement du système qui sont souvent particulièrement difficiles à estimer et à exprimer clairement. En effet, les grandeurs sont liées par des relations fortement non linéaires, souvent difficiles à modéliser, et très dépendantes les unes des autres ainsi que des choix technologiques retenus pour les organes auxiliaires entourant la pile (compresseur, humidificateur...). Le difficile accès à certains paramètres internes de la pile est une autre difficulté à prendre en compte. Par ailleurs, certains modèles de PàC doivent témoigner des inhomogénéités des phénomènes rencontrées d'une cellule de pile à l'autre par exemple. Ces dispersions potentielles existant dans les performances, dans les matériels et matériaux doivent être appréhendées grâce à des procédures de mesures adaptées. A l'heure actuelle, aucune norme établie relative aux procédures de caractérisation, ni standard lié aux propriétés des composants mis en œuvre dans la PàC n'existe vraiment. Chaque fournisseur utilise ses procédures de test, ses propres matériaux et procédés de fabrication. Les caractéristiques de ces derniers ne sont d'ailleurs pas souvent accessibles. Par conséquent, la transposition des valeurs mesurées d'une pile à une autre doit encore être effectuée avec une certaine prudence (problèmes de la reproductibilité et de la répétabilité des expériences). Finalement, les paramètres physiques sont susceptibles d'être modifiés en fonction de la durée de vie de la pile.

Pour tenter de répondre à cette problématique, nous proposons une approche faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences.

#### I.4.2 METHODOLOGIE

Comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction du mémoire, une part importante des verrous à lever pour rendre la technologie PàC plus mature se situe au niveau des éléments matériels ou composants constituant les cœurs de pile. Des recherches « matériaux », très ciblées, sont donc encore forcément indispensables et les plans d'expériences peuvent être et sont d'ailleurs déjà utilisés par des chercheurs (chimistes, électrochimistes...) travaillant plus spécifiquement sur les matériaux pour aboutir par exemple à l'élaboration de nouveaux ensembles électrodes – membrane – couches de diffusion. Pour autant, compte tenu de la configuration du générateur PàC, qui fait apparaître des échanges énergétiques et fonctionnels importants, une approche système globale doit être envisagée pour obtenir une amélioration des performances. Les travaux de recherche que nous avons menés se sont donc orientés vers le système PàC. L'objectif final des recherches menées actuellement en commun par le L2ES et l'INRETS pourrait par exemple être exprimé simplement ou résumé de la manière suivante : il consiste à savoir placer la PàC (le stack) dans un environnement opératoire favorable en effectuant des travaux sur le système PàC et sur son intégration dans le véhicule. L'objectif premier poursuivi est de déterminer les conditions les plus favorables au fonctionnement des technologies PàC existantes et testées, pour aboutir aux performances les plus élevées possibles en termes de rendement d'une part, de durée de vie et de fiabilité d'autre part. Dans une telle optique système, les données collectées par les essais réalisés doivent notamment permettre une meilleure définition des technologies à adopter pour les organes auxiliaires (compresseur, humidificateur...) et aboutir ainsi à une intégration optimisée du générateur PàC (par exemple, hybridation éventuelle du système PàC par des batteries ou des supercondensateurs).

Les travaux de recherche effectués par le L2ES et l'INRETS se caractérisent par une approche expérimentale forte, justifiée en particulier par la nécessaire caractérisation des performances des PàC existantes, par l'évaluation de leurs durées de vie et de leurs modes de défaillance sous les contraintes réelles des applications transports. La démarche scientifique adoptée doit indispensablement mêler étroitement expérimentation / analyse des phénomènes (pour avoir ainsi la chance, par les observations réalisées, d'être en quelque sorte "aux premières loges"), modélisation de l'expérience (pour évaluer quantitativement les impacts des paramètres étudiés et qualitativement les niveaux de prédiction), modélisation comportementale et physique (pour mieux représenter et comprendre les phénomènes observés).

Le L2ES et l'INRETS cherchent particulièrement à développer, partager des compétences et un savoir-faire dans les domaines de l'expérimentation (c'est-à-dire la méthodologie expérimentale, la stratégie expérimentale et les plans d'expériences) et de la métrologie appliquées au système PàC. L'acquisition d'un ensemble de techniques et de savoir-faire, souvent spécifiques au domaine de la PàC ne serait-ce que par l'étendue et la diversité des sujets scientifiques abordés, doit permettre d'effectuer des mesures sur les piles et d'avoir une confiance suffisante dans les résultats obtenus. La mesure est nécessaire à toute connaissance, à toute prise de décision et à toute action. Elle est bien sûr indispensable pour toute recherche qui vise à modéliser des systèmes physiques, à quantifier des grandeurs, leurs relations et leurs interactions, et à reproduire des phénomènes. Les recherches sur les PàC n'échappent évidemment pas à la règle.

Une approche faisant intervenir la méthodologie des plans d'expériences doit permettre de définir de manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement la PàC. Elle doit aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement du générateur pile et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs. D'autre part, la caractérisation complète de la PàC par des plans d'expériences a pour finalité de prédire le comportement du système sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement et d'envisager ainsi, par la suite, des stratégies de pilotage du système visant à optimiser un critère déterminant de fonctionnement tel que le rendement, la consommation d'hydrogène, la puissance électrique maximale, voire la durée de vie du stack. Des modèles « statistiques » doivent pouvoir être élaborés dans ce sens : ils permettront alors de choisir les niveaux des paramètres physiques de façon appropriée pour optimiser un critère donné (tension de pile maximale par exemple). La mise en place d'une telle méthodologie a pour autre but de rendre plus aisée et plus objective la comparaison entre différents stacks. La méthode des plans d'expérience doit aussi constituer une aide permettant de juger du niveau utile de complexité à adopter pour le développement ou l'adoption d'un modèle de PàC en vue d'une application donnée.

## **I.5 CONCLUSION DU CHAPITRE I**

---

Depuis le début des années 1990, les PàC suscitent un regain d'intérêt : entreprises, centres de recherche, universités et gouvernements s'impliquent dans des projets de recherche et développement ; les articles, les reportages, les démonstrateurs, les annonces se succèdent les uns aux autres. Les piles sont parfois présentées comme la solution à terme dans les transports, la production décentralisée d'électricité et de chaleur, l'alimentation des téléphones et ordinateurs portables, même si le chemin reste sans doute un peu long jusqu'à leur éventuelle percée dans l'une de ces applications.

C'est vraisemblablement dans le domaine du transport que les défis sont les plus difficiles à relever. Dans un générateur PàC, composé de nombreux organes, les fonctions à réaliser sont multiples et les contraintes d'intégration, de coût sont importantes. La faisabilité technique d'un véhicule électrique à PàC a notamment été illustrée avec de nombreux démonstrateurs

automobiles. De nombreux travaux de modélisation et d'expérimentation seront cependant encore nécessaires pour aboutir à une bonne compréhension des phénomènes physiques en cause dans la pile et pour parvenir à l'émergence d'une technologie viable techniquement et économiquement.

Dans ce chapitre, nous avons commencé par une description générale du principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons (PEM). Cette pile est sans doute la plus adaptée aux applications transports de par ses performances en termes de rendement, de durée de vie, de par sa compacité, sa température de fonctionnement favorisant des temps de démarrage réduits. Nous avons cependant montré que les PàC PEM demeurent des systèmes particulièrement complexes ; un grand nombre de phénomènes physico-chimiques, thermiques, fluidiques, électrochimiques, mécaniques et électriques apparaissent dans ces objets. Les paramètres physiques sont nombreux et ils présentent des influences mutuelles.

Un bref état de l'art portant sur les différentes approches liées à la modélisation des PàC a été réalisé. Un besoin important en termes d'expérimentation, de rationalisation des essais et de modélisation des expériences apparaît clairement : l'élaboration de modèles comportementaux et de connaissance nécessite des phases de tests destinés à l'observation des phénomènes, à l'identification des paramètres et à la validation des propositions.

Le chapitre suivant est totalement consacré à la méthodologie des plans d'expériences qui doit permettre d'apporter des réponses aux problématiques mises en évidence.

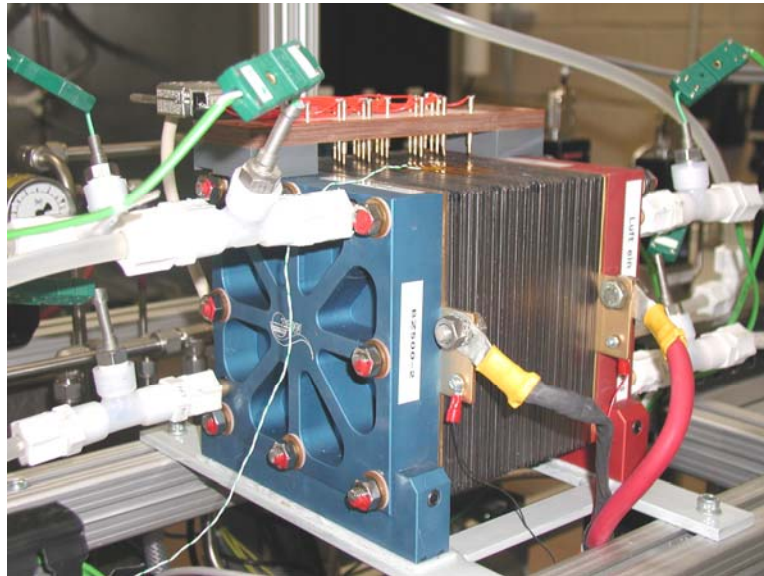


Figure I- 9 : Photographie d'une pile à combustible PEM du constructeur ZSW  
(20 cellules ; puissance nominale de 500W)  
sur le banc d'essais 1kW de la plateforme de Belfort

# Chapitre II

## Méthode des plans d'expériences



# Chapitre II

---

## Méthode des plans d'expériences

### II.1 INTRODUCTION

---

Dans le langage scientifique, expérience signifie, fait attendu ou provoqué de manière à vérifier une hypothèse, une loi, un modèle et parvenir ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se déroulent des phénomènes. Lors d'études expérimentales multiparamétriques, le nombre de variables peut être élevé. Les stratégies couramment employées pour mener à bien ces expérimentations sont souvent informelles, parfois quelque peu inutiles, et elles peuvent conduire à un nombre de résultats difficile à exploiter. Pour optimiser l'organisation des expériences et exploiter efficacement les résultats obtenus, le scientifique peut avoir intérêt à recourir à des méthodes telles que les Plans d'Expériences (PE). Le principe général des PE consiste à n'étudier que certains points du domaine expérimental sous investigation, tout en réussissant pourtant à appréhender le phénomène physique étudié sur l'ensemble du domaine considéré. En s'inspirant de la norme ISO 3534-3 [Exp05], un PE peut être défini comme une organisation raisonnée d'essais. Une difficulté importante de la méthodologie réside alors dans la manière de choisir les points d'études de façon optimale. Dans l'industrie, la connaissance de la méthode des PE apparaît aujourd'hui comme un préalable d'une part à l'amélioration de la qualité des produits et des procédés, et d'autre part à la réduction des temps de développement. La méthode des PE permet en effet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. En résumé, les avantages les plus reconnus des PE sont :

- l'efficacité, car seules les expériences indispensables sont réalisées,
- l'exactitude : pour un effort expérimental donné, la plus grande exactitude possible sera atteinte,
- les interactions : les synergies existant entre les différents paramètres étudiés sont identifiées et mieux comprises.

D'une manière générale, un PE consiste à mettre en évidence et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables :

- le **facteur** : une variable, ou un état, qui agit sur le système étudié,
- la **réponse** : la grandeur mesurée afin de connaître les effets des facteurs sur le système. Il convient bien sûr que la réponse soit représentative du phénomène observé.

Plus précisément, les PE visent à établir des relations liant la réponse tant avec les facteurs, qu'avec les facteurs entre eux (interactions). Cette technique des PE, employée dans des domaines aussi divers que l'agriculture, la chimie et la pétrochimie, la biologie, l'électronique, permet d'obtenir une modélisation expérimentale des phénomènes physiques et d'apprécier la confiance à accorder aux résultats. A ce stade, nous tenons à insister sur la différence entre la modélisation de l'expérimentation et la modélisation du phénomène physique. Modéliser l'expérimentation, c'est être capable de prévoir la réponse du phénomène physique uniquement en fonction des paramètres étudiés lors de l'expérimentation et variant dans le domaine d'étude choisi. Cela signifie qu'en général :

- la réponse du modèle de l'expérimentation ne pourra théoriquement pas être extrapolée à des valeurs de paramètres situées en dehors du domaine d'étude,
- les valeurs quantitatives des réponses seront liées à des configurations particulières de l'expérimentation, et ne seront pas non plus forcément extrapolables à d'autres conditions de fonctionnement (par exemple, cas d'un changement de machine).

Cette étape relative à la modélisation de l'expérimentation apparaît néanmoins très importante car elle permet tout de même d'appréhender localement le phénomène physique par la connaissance de la surface de réponse générée dans le domaine expérimental considéré.

Les contextes d'application de la méthode peuvent aller du traitement et de la résolution des problèmes qualité à l'optimisation d'un produit (sous l'angle de la conception) ou d'un processus destiné à fabriquer un produit. En outre, les PE peuvent être vus comme un ensemble de méthodes, d'outils qui peuvent être choisis en fonction des objectifs de l'étude à effectuer. Les principales méthodes des PE, liées à des utilisations et besoins différents sont :

➔ **la méthode comparative (en anglais : comparative design)**. Elle permet de trouver la relation cause - effet entre plusieurs facteurs de l'étude, et de déterminer le facteur important a priori. La question est ici de savoir si le facteur a un rôle "significatif" dans l'obtention de la réponse, s'il engendre ou pas un changement crucial de la réponse en fonction de ses différents niveaux.

➔ **la technique de criblage (screening design)**. Elle est mise à profit pour explorer un domaine expérimental inconnu. Les plans sont alors conçus de manière à isoler les facteurs influents et examiner les effets principaux des facteurs. La technique de criblage se nomme également technique principale d'effets.

➔ **la Méthode de la Surface de Réponse (MSR) (Response Surface Methodology, RSM)**. Elle est mise en œuvre pour élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés. Elle permet une étude qualitative des facteurs. Son utilisation est intéressante dès lors qu'il faut effectuer des optimisations, mettre au point des formulations permettant d'estimer les interactions entre facteurs ainsi que les effets quadratiques. La MSR permet, grâce à l'idée que l'on peut se faire de la forme de la surface de réponse, d'améliorer la qualité (la robustesse, la fiabilité) des produits.

➔ **la modélisation par régression (regression modeling)**. Elle est faite pour estimer les paramètres d'un modèle précis, en mesurant la dépendance de la ou des réponse(s) à l'égard des entrées du processus.

Pour résumer, les PE correspondent à une suite d'essais organisée à l'avance de manière à déterminer, en un minimum d'essais et avec un maximum de précision, l'influence de multiples paramètres sur une ou plusieurs réponses. Les PE permettent de répondre à deux familles de questions :

- Comment estimer et comparer les effets des paramètres de réglage d'un processus ?
- Comment affiner les paramètres de réglage d'un processus pour atteindre un optimum ?

Les travaux de cette thèse s'inscrivent pleinement dans ce double contexte, avec pour objet d'étude la pile à combustible (PàC). Pour illustrer ces différentes questions au travers du sujet qui nous intéresse, prenons quelques exemples.

- Comment estimer et comparer les effets des paramètres de réglage de la PàC tels que le niveau du courant imposé par la charge, la température du stack, les températures, pressions, débits, taux d'hydratation du combustible et du comburant... sur la tension de pile ?
- Comment régler les paramètres de fonctionnement de la PàC pour atteindre un optimum en tension, en puissance, en rendement ?

Les travaux présentés dans ce rapport ont été réalisés en respectant pour le mieux la méthodologie des PE, et en particulier ses différentes étapes et objectifs :

- Définition du problème,
- Application de l'analyse de criblage : étude qualitative et quantitative du système,
- Application de la méthodologie des surfaces de réponse,
- Optimisation.

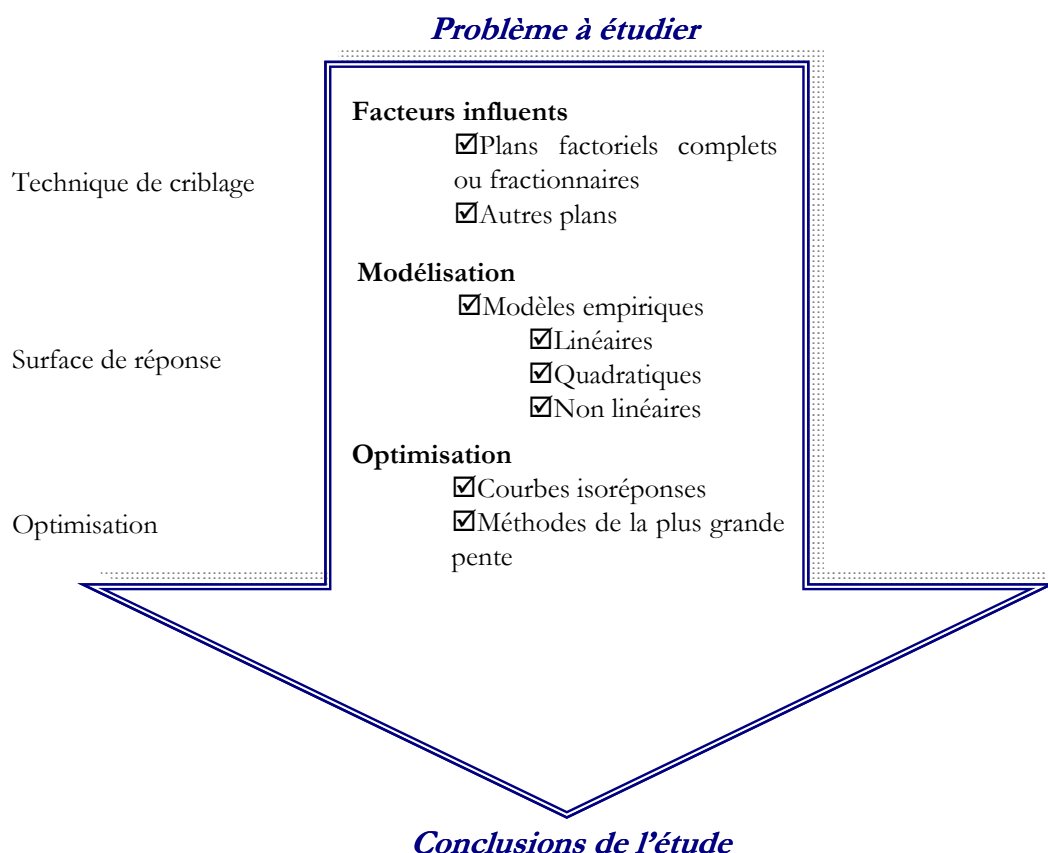


Figure II- 1 : Démarche méthodologique des PE

## II.2 RAPPEL HISTORIQUE

---

Nous nous intéresserons à l'aspect historique des PE en ne considérant presque exclusivement que la période postérieure aux années 1920 [Dag00]. La notion d'expérimentation est bien sûr quant à elle antérieure à cette date [Dro97] [Lec60].

Le point de départ des principes modernes de l'expérimentation est souvent fixé à 1919, date de l'engagement du statisticien (également biologiste évolutionnaire et généticien) Ronald A. Fisher (1890 - 1962) par la Rothamsted Experimental Station (Centre de recherche agronomique) dans le cadre d'études agronomiques. Très rapidement, les travaux de Fisher font apparaître les notions de répétition, de répartition au hasard ou randomisation, de constitution de blocs, d'expériences factorielles, d'effets principaux et d'interactions, de confusions des effets [Fisher, 1925, 1926]. En 1931, Fisher est rejoint par Frank Yates (1902 – 1993). De leur collaboration résultent de nouveaux développements théoriques tels que les expériences factorielles fractionnaires, les notions d'expériences en blocs aléatoires incomplets [Yates, 1935, 1936, 1937].

Deux autres noms peuvent être cités : William G. Cochran (1909 – 1980) et David J. Finney (1917 - ). On doit notamment à ces deux chercheurs des contributions importantes concernant les expériences croisées et portant aussi sur les expériences factorielles fractionnaires.

A partir des années 1935-1940, les notions d'expérimentation interviennent également dans le secteur industriel. Des concepts nouveaux apparaissent alors, tels que les plans de Placket et Burman (1946), la notion de surface de réponse (1952), les plans optimaux (1959) et les plans Taguchi (1959, 1960, 1987) [Dag00].

Depuis, les PE ont pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne.

## II.3 ÉLÉMENT DE METHODOLOGIE ET DE TERMINOLOGIE

---

Avant d'aller plus loin, il est important de bien définir les principaux termes utilisés dans la méthodologie des PE.

### II.3.1 VARIABLE

Variable : caractéristique susceptible de prendre plusieurs valeurs d'un ensemble auquel une mesure numérique peut être appliquée (par exemple : revenu, âge, poids). Dans la méthode des PE, des variables mathématiques sont mises en correspondance avec des grandeurs physiques (électriques, physiques, thermiques...) supposées intervenir dans le problème. Chaque variable peut être, selon le cas [VocabStat] [Dro97] :

- une variable quantitative    Ses valeurs sont alors des nombres exprimant une quantité et sur lesquels les opérations arithmétiques (somme, soustraction, etc...) ont un sens. La variable peut alors être discrète ou continue selon la nature de l'ensemble des valeurs qu'elle est susceptible de prendre (valeurs isolées ou intervalle).
- une variable qualitative    Ses valeurs sont dans ce cas des modalités, ou catégories, exprimées sous forme littérale ou au moyen d'un codage numérique et sur lesquelles des opérations arithmétiques n'ont aucun sens. On distingue des variables qualitatives ordinales et nominales, selon que les modalités peuvent être naturellement ordonnées ou pas.

- une variable continue      Variable numérique qui peut prendre un nombre infini de valeurs réelles. L'âge, la distance et la température par exemple sont considérés comme des variables continues.
- une variable discrète      Variable numérique qui prend uniquement un nombre limité de valeurs réelles.

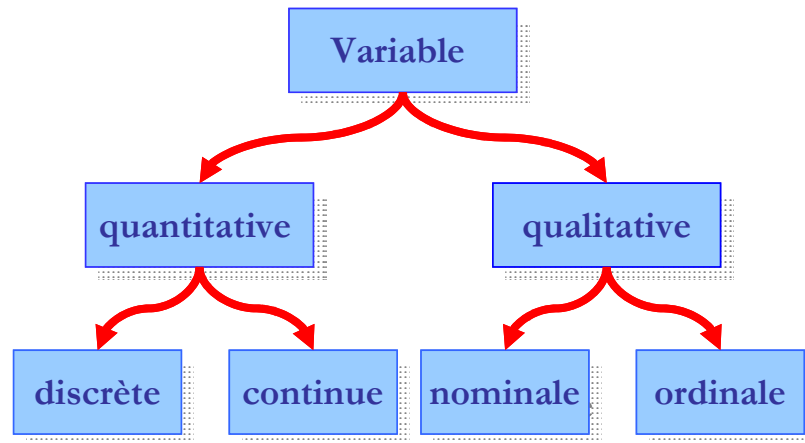


Figure II- 2 : Distinction fondamentale entre les différents types de variables

**Remarque :**

*On note variables parasites ou variables parasites identifiables, les variables indépendantes non prises en considération dans l'expérience et qui sont celles que l'on peut totalement identifier [Pha93]. On cherche alors à les contrôler pour « effacer » leur effet. Les variables parasites non identifiables peuvent être contrôlées par randomisation (cf. II.3.6) [Dro97].*

### II.3.1.1 Facteur

Les facteurs, parfois appelés Variables Indépendantes (VI), sont les causes, supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène. Tous les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène doivent être pris en compte, faute de quoi les résultats risquent d'être faussés et donc inutilisables. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable.

- Les **facteurs contrôlés** sont ceux auxquels il est possible à l'avance d'imposer un état.
- Les **facteurs mesurables** sont ceux pour lesquels on ne peut pas imposer un état donné, mais ce sont aussi des facteurs dont on peut connaître précisément le niveau (température ambiante extérieure par exemple).
- Les **facteurs constants** sont maintenus dans un état fixe tout au long de la série d'expériences.
- Les **facteurs bruit** ont des effets supposés ou réels, et qui ne s'exercent que sur la dispersion ou la qualité des résultats (vieillessement du matériel, fatigue de l'opérateur...).

Un facteur varie entre deux bornes :

- la *borne inférieure* (niveau bas que l'on note le plus souvent -1),
- la *borne supérieure* (niveau haut que l'on représente généralement par +1).

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement domaine du facteur. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Les différents éléments individuels qui constituent un même facteur sont appelés modalités, que ce soit pour les facteurs qualitatifs ou pour les facteurs quantitatifs.

**Remarque :**

- Pour qualifier un facteur, les termes de « facteur de variation » ou « facteur expérimental » sont aussi employés.
- Par usage, le terme de « variable indépendante » est utilisé dans un contexte méthodologique alors que le terme de facteur est utilisé dans un contexte statistique.

➔ **Précisions sur la notion de coordonnées centrées réduites**

Lorsque les valeurs -1 et +1 sont attribuées respectivement aux niveaux bas et haut d'un facteur, deux modifications importantes sont effectuées.

- L'unité de mesure est changée. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est fixé à 60°C et le niveau haut à 80°C alors 20°C séparent ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité courante de température. Entre -1 et +1, il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10°C. Le nom de *pas* lui est donné.
- L'origine des mesures se trouve déplacée. Ainsi, dans l'exemple choisi, le centre de l'intervalle [-1, +1] correspond à la température de 70°C. La nouvelle origine, notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unités courantes.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. En anglais, on les trouve sous la dénomination de « coded values » (valeurs codées).

### II.3.1.2 Réponse

Une réponse expérimentale, parfois appelée Variable Dépendante (VD), est une caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus, et dont la variation est analysée en fonction des variations des facteurs. La réponse doit être la plus représentative possible du phénomène observé. Le choix des réponses est un problème difficile qui ne relève pas directement de la théorie des PE. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes que la ou les bonnes réponses peuvent être définies.

**Remarque :**

*La réponse expérimentale peut être le résultat d'une expérience réelle mais aussi le résultat d'une simulation numérique [Viv02].*

### II.3.2 DOMAINE EXPERIMENTAL REEL OU DOMAINE D'ETUDE

Le domaine expérimental est l'espace défini par les variations des facteurs quantitatifs et / ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Le domaine expérimental ou Domaine d'Etude (DE) peut être défini comme l'ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, un espace  $k$ -dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les  $k$  facteurs [Dro97].

Lorsque  $k = 2$ , un carré est obtenu pour le DE. Les points expérimentaux sont alors situés aux quatre sommets du carré (Figure II- 3).

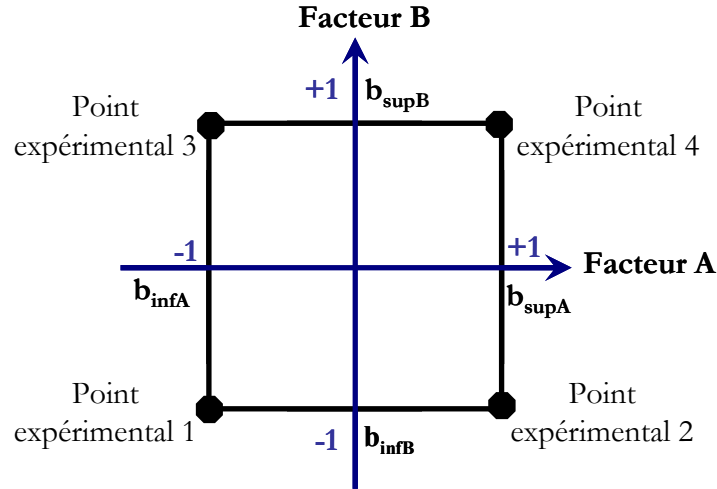


Figure II- 3 : Domaine d'étude d'un plan  $2^2$

Lorsque  $k = 3$ , nous obtenons un cube dont les huit sommets représentent les huit essais du plan (Figure II- 4).

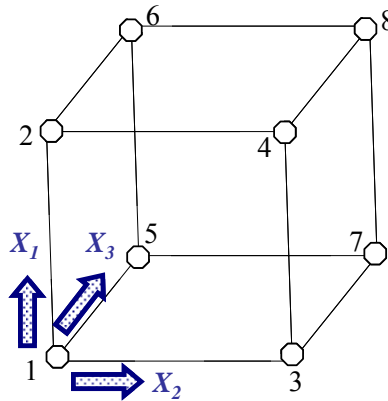


Figure II- 4 : Domaine d'étude d'un plan  $2^3$

On distingue :

- le *domaine continu* : les variables peuvent prendre n'importe quelle valeur dans le domaine d'étude,
- le *domaine discret* : les réponses sont étudiées relativement à des facteurs discrets ou qualitatifs. Cependant, cette définition peut être rendue plus générale dans la mesure où certains facteurs continus peuvent être discrétisés. Il est alors nécessaire d'introduire la précision ( $\pi_f$ ) d'un facteur.

$$\pi_f = \frac{b_{\text{sup}} - b_{\text{inf}}}{N_{\text{ni}} - 1} \quad (\text{II. 1})$$

avec :

$N_{ni}$  : le nombre de niveaux du facteur considéré,

$b_{sup}$  et  $b_{inf}$  qui sont respectivement les bornes supérieures et inférieures du facteur.

Dans le cadre d'un problème discret, le domaine d'étude n'est pas un ensemble infini de valeurs mais une grille déterminée de points. (Figure II- 5).

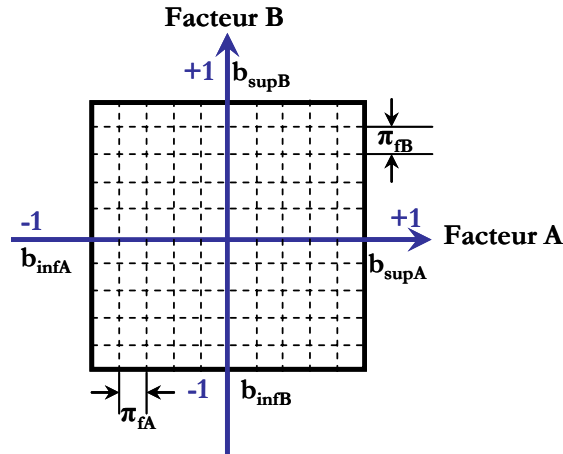


Figure II- 5 : Domaine d'étude discret d'un plan  $2^2$

- le *domaine mixte* comme étant relatif à une étude faisant intervenir des facteurs continus (non discrétisés) et des facteurs discrets et/ou qualitatifs.

### II.3.3 CONTRAINTES

Ce sont les conditions pratiques particulières pour lesquelles il est exclu de réaliser des expériences. Il peut s'agir d'impossibilités manifestes ou plus simplement de limites que s'impose l'expérimentateur. Les contraintes sont de deux types :

- les contraintes en position. Ce sont celles qui ne concernent que les facteurs. Elles lient dans la majorité des cas les facteurs entre eux et ont l'avantage d'être connues avant la réalisation des expériences.
- les contraintes en valeurs atteintes. Elles font intervenir les réponses en plus des facteurs. [Viv02]

### II.3.4 DOMAINE EXPERIMENTAL D'INTERET OU DOMAINE D'ETUDE POSSIBLE

Le Domaine d'Etude Possible (DEP) est le Domaine d'Etude (DE) soumis aux contraintes de positions. Il correspond donc à l'espace lié aux expériences réalisables, représenté par la zone grisée de la Figure II- 7.



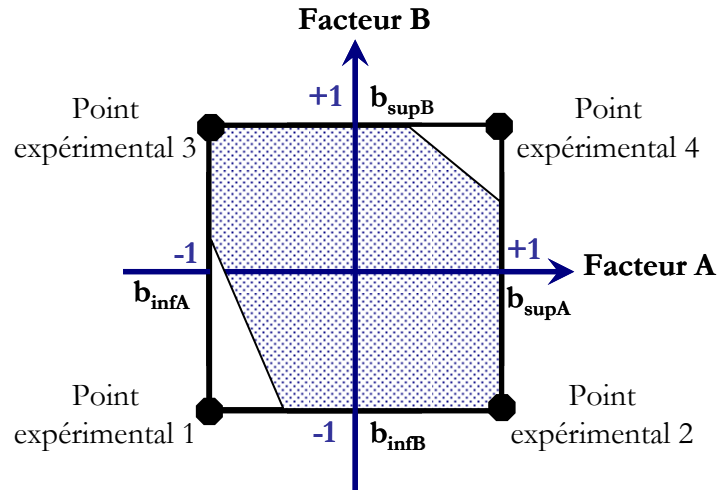


Figure II- 6 Domaine expérimental sous contraintes

Les expériences 1 et 4 ne sont plus réalisables ; la qualité du PE va maintenant s'en trouver dégradée. Le problème qui se pose à ce stade est donc de trouver, dans ce domaine sous contraintes, d'autres expériences qui pourront permettre le calcul des estimateurs des coefficients d'un modèle aboutissant à une précision jugée raisonnable [Dro97]. Une première solution pourrait consister à restreindre le domaine à étudier, de manière à retrouver un sous-domaine de même symétrie que le domaine original, et à y réaliser ensuite un plan classique possible (Figure II- 7 a). Une deuxième solution consiste à proposer un ensemble d'expériences candidates positionnées dans le domaine sous contraintes et à en extraire un sous-ensemble de taille modérée qui puisse permettre le calcul ultérieur du modèle dans les meilleures conditions possibles (Figure II- 7 b).

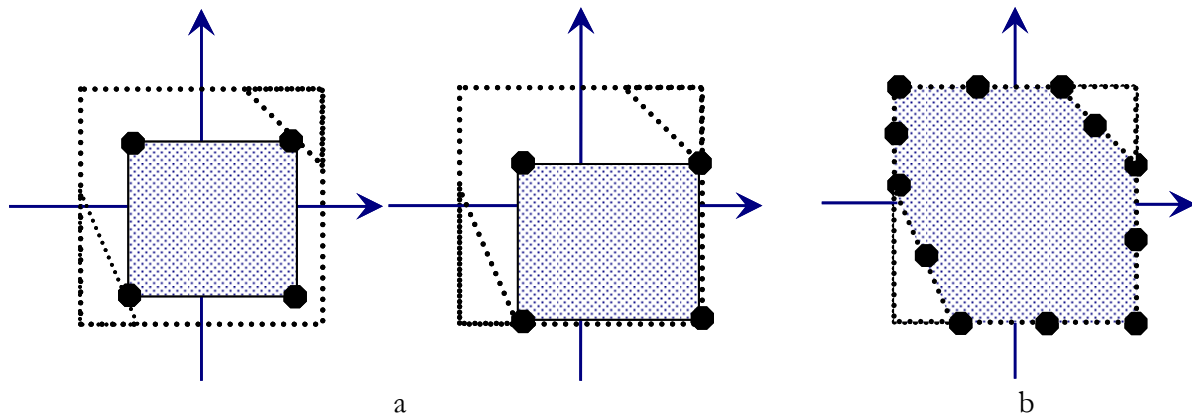


Figure II- 7 :

a- Quelques sous-domaines dans le domaine sous contraintes

b- Domaine expérimental sous contraintes avec des expériences candidates

On distingue :

- le *domaine asymétrique*, désignant un PE ou un domaine expérimental pour lequel les facteurs qualitatifs ne présentent pas le même nombre de modalités.
- le *domaine symétrique*, désignant un PE ou un domaine expérimental pour lequel tous les facteurs qualitatifs présentent le même nombre de modalités.

- le *domaine anisotrope*, qui correspond à un domaine expérimental pour lequel les niveaux des facteurs indépendants sont soumis à des contraintes relationnelles.
- le *domaine isotrope*, qui désigne un domaine expérimental pour lequel les niveaux des facteurs indépendants ne sont pas soumis à des contraintes relationnelles.

### II.3.5 EXPERIENCES

Les deux définitions suivantes du mot expérience sont extraites, l'une d'un dictionnaire tout à fait classique, l'autre d'un dictionnaire de synonymes :

- Épreuve qui a pour objet d'étudier un phénomène.
- Fait provoqué ou attendu pour vérifier une hypothèse, une loi, et arriver ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se passent les choses.

Comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe II.3.1.2, une distinction peut être faite entre l'expérience réelle et l'expérience virtuelle.

- L'**expérience réelle** est une expérience dans laquelle les phénomènes auxquels nous nous intéressons sont provoqués en maîtrisant certains facteurs, et en observant les conséquences qui en résultent. Les expériences réelles sont soumises aux erreurs expérimentales et aux erreurs de mesures. *L'erreur expérimentale* traduit l'erreur imputable à la conception et à la réalisation des expériences. Elle n'est liée qu'à l'expérimentation. *L'erreur de mesure* traduit la variabilité des réponses du fait de la prise en compte des résultats obtenus à l'issue du processus d'expérimentation.
- L'**expérience virtuelle**, ou issue d'une simulation, est une expérience effectuée non pas sur un système "réel" mais sur son modèle mathématique, traduit en un ou plusieurs programmes informatiques.

### II.3.6 PRINCIPAUX DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Le dispositif expérimental le plus simple est le dispositif complètement aléatoire (ou obtenu par randomisation). Il consiste à planifier et à réaliser les différentes expériences de manière tout à fait aléatoire. D'une manière générale, toute restriction à la répartition aléatoire doit être prise en compte lors de l'analyse des résultats, au risque sinon d'introduire des erreurs systématiques importantes, liées aux confusions qui peuvent exister entre les facteurs pris en considération dans l'expérience et d'autres facteurs, non maîtrisés.

De nombreux autres dispositifs peuvent être trouvés dans la littérature. Ils sont pour certains d'entre eux assez largement utilisés. Nous nous contenterons de citer les dispositifs en blocs aléatoires complets, les dispositifs en carré latin et dispositifs croisés (« cross-over »), les carrés gréco latin et d'autres généralisations des carrés latins, les réseaux ou « lattices », équilibrés et non équilibrés, les carrés latins incomplets ou carrés de Youden et les blocs incomplets non équilibrés ou partiellement équilibrés [Dro97] [Exp05].

## II.4 DEMARCHE METHODOLOGIQUE D'UN PE

---

Toute expérience doit être l'objet d'une planification précise qui se concrétise sous la forme d'un plan d'expériences ou protocole expérimental. La démarche méthodologique d'un PE peut être décomposée en différentes étapes [Exp05] [Pil97].

### II.4.1 ETAPE A : DEFINITION DES OBJECTIFS ET DES REPONSES

En tenant compte des objectifs à atteindre, il est d'abord nécessaire de faire la liste des réponses expérimentales qui peuvent être étudiées. Cette étape permet également de mettre en place les moyens et le budget nécessaires à l'étude.

### II.4.2 ETAPE B : CHOIX DES FACTEURS ET DU DOMAINE EXPERIMENTAL

C'est de loin l'étape la plus importante dans la conduite d'un PE. Il faut :

- Sélectionner les paramètres, choisir les modalités et les interactions à étudier.
- Recenser les paramètres pouvant influencer la réponse.
- Identifier les interactions susceptibles d'être recherchées.
- Dissocier les facteurs principaux des facteurs bruits.
- Fixer le domaine d'étude pour chacun des facteurs.

### II.4.3 ETAPE C : PROPOSITION D'UN MODELE

Le plan le plus adapté à la situation sera retenu. Le plan doit présenter les propriétés suivantes :

- Bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt.
- Aboutir pour la valeur de la réponse étudiée à une estimation de qualité acceptable.

### II.4.4 ETAPE D : ESTIMATION DES COEFFICIENTS DU MODELE

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être estimée avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt.

### II.4.5 ETAPE E : VALIDATION DU MODELE

Deux possibilités existent.

- Soit le modèle est validé, ce qui signifie qu'il représente suffisamment bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental et dans ce cas, les objectifs sont atteints : nous pouvons utiliser ce modèle pour faire de la prévision en n'importe quel point du domaine expérimental.
- Soit le modèle n'est pas validé et alors son utilisation n'est pas possible. Il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

#### II.4.6 ÉTAPE F : MISE EN ŒUVRE ET SUIVI

- Le calcul de la réponse est possible en tout point du domaine expérimental.
- A partir du modèle calculé, nous pouvons prédire les résultats correspondant à la configuration optimale du produit ou du processus.

---

## II.5 MODELISATION ET INTERPRETATION

---

### II.5.1 OBJECTIF

En l'absence de modèle mathématique complet et éprouvé, la prédiction du comportement des systèmes complexes nécessite une étude multiparamétrique expérimentale. Les problèmes expérimentaux peuvent être synthétisés suivant le schéma de la Figure II- 8 où interviennent en entrée des facteurs susceptibles d'influer sur les réponses, jouant le rôle de causes potentielles, et en sortie un certain nombre de réponses assimilables à des conséquences [Pil97] [Sou94].

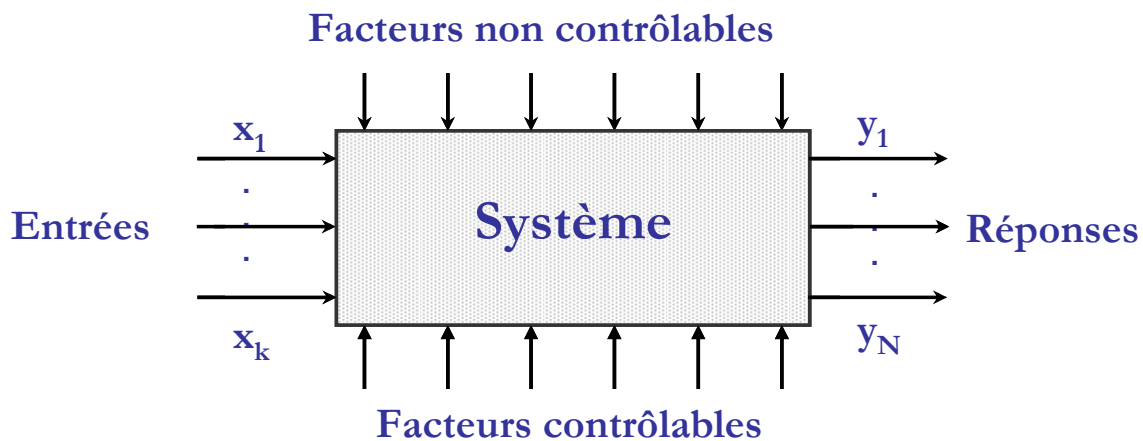


Figure II- 8 : Schéma simplifié de l'environnement d'un système donné

L'approche des PE présente souvent un intérêt majeur dans la mise au point d'une technologie complexe, telle que celle de la pile à combustible. Le but consiste à modéliser le comportement des procédés et/ou des produits afin de mieux prévoir et accroître leurs performances. La modélisation expérimentale doit permettre de définir les conditions d'utilisation optimale et de déterminer les facteurs à contrôler ou à piloter afin de maîtriser le procédé. A l'instar de la mise au point d'un procédé de fabrication, l'optimisation du fonctionnement d'un système complexe nécessite la construction d'un modèle expérimental.

## II.5.2 MODELISATION

L'objectif est la mise en forme d'un modèle, le plus souvent polynomial, décrivant les variations de la fonction réponse  $y$  prenant les valeurs  $y_1, y_2, \dots, y_N$  relativement aux valeurs de  $k$  facteurs  $x_1, x_2, \dots, x_k$ .

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (\text{II. 2})$$

avec :

$N$  : le nombre d'expériences ;

$p$  : le nombre de coefficients du modèle postulé ;

$y$  : le vecteur colonne des réponses expérimentales  $y_i$ .  $y^t = [y_1, y_2, \dots, y_N]$

La méthode de la régression multilinéaire est l'outil statistique le plus habituellement mis en œuvre pour l'étude de données multidimensionnelles. Une variable quantitative  $y$  dite à expliquer est mise en relation avec  $k$  variables quantitatives  $x_1, x_2, \dots, x_k$  dites explicatives.

Posons : ➤  $X$  : la matrice  $N \times p$ , appelée matrice du modèle ou matrice des effets :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1,p-1} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2,p-1} \\ 1 & \vdots & . & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{N1} & x_{N2} & \dots & x_{N,p-1} \end{bmatrix}$$

➤  $\beta$  : le vecteur colonne des paramètres à estimer  $\beta_i$  :

$$\beta^t = [\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{p-1}]$$

➤  $e$  : le vecteur colonne des erreurs expérimentales, aléatoires  $e_i$  :

$$e^t = [e_1, e_2, \dots, e_N]$$

Le modèle matriciel, s'écrit sous la forme classique suivante :

$$y = X \cdot \beta + e \quad (\text{II. 3})$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1,p-1} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2,p-1} \\ 1 & \vdots & . & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{N1} & x_{N2} & \dots & x_{N,p-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{p-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_N \end{bmatrix} \quad (\text{II. 4})$$

Les réponses calculées par les modèles utilisés ne sont généralement pas exactement égales aux réponses mesurées expérimentalement. Pour chaque expérience existe alors un écart dit de modélisation. Le vecteur  $\varepsilon$  représentera ces écarts.

$$y = X \cdot \hat{\beta} + \varepsilon \quad (\text{II. 5})$$

Mathématiquement, le vecteur  $\epsilon$  des résidus se définit comme suit :

$$\epsilon = y - \hat{y} \quad (\text{II. 6})$$

L'objectif est donc le calcul du vecteur  $\hat{\beta}$ , valeur estimée du vecteur  $\beta$ .

### II.5.3 LES HYPOTHESES DE LA REGRESSION MULTILINEAIRE

Le calcul des coefficients des facteurs n'est possible qu'à la condition de faire les hypothèses suivantes :

- La réponse est la somme d'une quantité non aléatoire et d'une quantité aléatoire.
- Les paramètres inconnus  $\beta_0, \dots, \beta_{p-1}$  sont supposés constants.
- Les écarts dits de modélisation ( $\epsilon$ ) sont purement aléatoires et ne contiennent pas d'erreurs systématiques.
- Les écarts ne sont pas corrélés entre eux.
- Les écarts sont normalement distribués.
- Les écarts (ou résidus) ont une moyenne nulle :  $\text{Esp}(\epsilon_i) = 0$ , où  $\text{Esp}$  représente l'espérance ou la fonction moyenne arithmétique.
- Les écarts sont issus d'une seule et même population et sont identiquement distribués. Ceci peut se traduire par l'équation :  $\text{Var}(\epsilon) = \sigma^2 I$ , où  $\text{Var}$  représente la fonction variance,  $\sigma$  l'écart type et  $I$  la matrice identité. La variance d'une variable est une mesure de la dispersion de ses valeurs autour de sa valeur moyenne.
- La distribution des écarts ne dépend pas des niveaux des facteurs.

### II.5.4 TYPOLOGIE DES MODELES COURANTS

Il convient que la forme générale du modèle empirique soit adaptée aux objectifs de l'étude. Différents types de modèle sont envisageables [Exp05] :

#### ➔ Modèle additif sans couplage

Lorsque l'objectif consiste à hiérarchiser les effets moyens des facteurs à partir d'une étude de criblage, la forme générale suivante, appelée modèle additif sans couplage, peut être adoptée.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \epsilon \quad (\text{II. 7})$$

Le coefficient  $\beta_0$  représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées  $y$  à partir des  $N$  expériences du plan.

$$\beta_0 = \bar{y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N y \quad (\text{II. 8})$$

#### ➔ Modèle additif avec couplage

Lorsque l'on veut préciser l'effet moyen des facteurs par des interactions d'ordre un (interaction entre deux facteurs), la forme générale suivante, appelée modèle additif avec couplage, est envisageable.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (\text{II. 9})$$

Les termes  $\beta_i$  et  $\beta_{ij}$  symbolisent respectivement les effets moyens des facteurs  $x_i$  et les interactions d'ordre un entre les effets des facteurs  $x_i$  et  $x_j$ .

### ➔ Modèle polynomial

Lorsqu'un optimum doit être trouvé, la forme générale suivante, qui présente des termes du second degré, pourra être retenue.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (\text{II. 10})$$

A chacune des formes générales précédentes est associée une équation permettant d'estimer le nombre d'inconnues, noté  $p$ .

- Pour un modèle additif sans couplage (II. 7), le nombre d'inconnues à estimer est défini à partir de la relation suivante :

$$p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1)$$

avec  $m_i$  : nombre de modalités du facteur  $x_i$ .

- Pour un modèle additif avec couplage (II. 9), le nombre d'inconnues à estimer est défini à partir de la relation suivante :

$$p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1) + \sum_{j \neq i} (m_i - 1)(m_j - 1)$$

- Pour un modèle polynomial du second degré (II. 10), le nombre d'inconnues est donné par :

$$p = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$$

### Remarque :

Pour prendre en compte dans un modèle les influences non linéaires de certains facteurs, il est possible :

- de rajouter des monômes de degré plus élevé pour les variables explicatives ( $\beta \cdot x^2$ ,  $\beta \cdot x^3$ , ...),
- d'utiliser des changements de variables tels que  $1/x$ ,  $\log x$ . Le modèle n'est alors plus linéaire par rapport aux coefficients mais le système d'équations demeure linéaire.

### ➔ Autres modèles

L'utilisation de plans particuliers, autres que les plans factoriels complets implique dans la majorité des cas l'utilisation de modèles adaptés. Il faut en effet tenir compte des interactions prises en compte par de tels plans. Un cas également fréquent est celui où certains termes sont absents du développement limité habituel. La forme polynomiale (polynomiale par rapport aux coefficients  $\beta$ ) incomplète suivante peut être donnée à titre d'illustration [Gau05]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{11} \cdot x_1^2 + \beta_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \beta_4 \cdot \text{Log}(x_3) + \varepsilon \quad (\text{II. 11})$$

On a  $k = 3$  et  $p = 7$ , et les fonctions de régression sont :

$$f_0(x) = 1, f_1(x) = x_1, f_2(x) = x_2, f_3(x) = x_3, f_4(x) = x_1^2, f_5(x) = x_2 \cdot x_3, f_6(x) = \text{Log}(x_3).$$

La définition de ces modèles particuliers est assurée par le mode de construction des plans correspondants.

### ➔ Modélisation non polynomiale

Il se peut que le modèle statistique soit trop simple eu égard à la complexité de la réponse étudiée et au niveau d'erreur souhaité. Il est alors nécessaire de faire appel à des approches statistiques plus sophistiquées telles que le krigeage, l'approche bayésienne, la téssellation irrégulière, les éléments diffus ... [Jou05] [Sou94].

La Figure II- 9 correspond à un schéma synoptique de l'étude des systèmes multidimensionnels complexes. Il fait apparaître de manière synthétique les différentes approches envisageables pour ce type d'étude, en même temps que les voies possibles pour représenter, modéliser les systèmes.

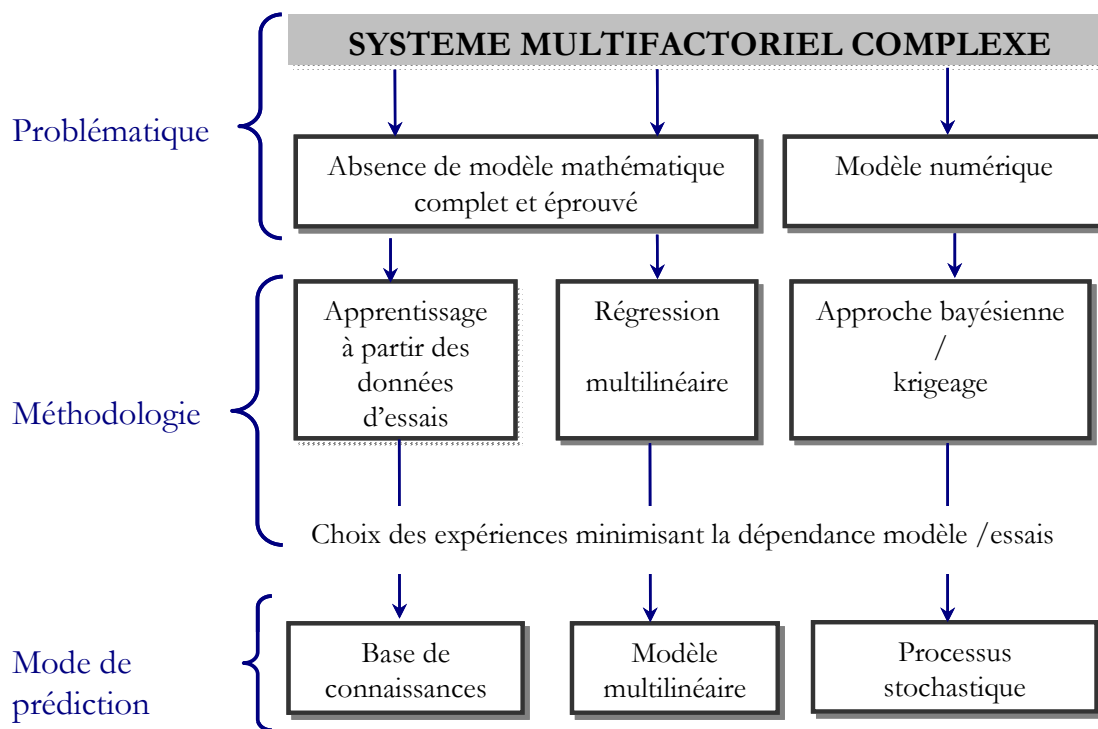


Figure II- 9 : Schéma synoptique de l'étude des systèmes multidimensionnels complexes [Sou94]

La résolution des systèmes multifactoriels complexes est un préalable à la prédiction et à la détermination des paramètres de mise en œuvre dans un processus d'optimisation. La modélisation expérimentale de la réponse d'un système peut s'insérer en amont d'une étude théorique dont le but est de comprendre et de formaliser les phénomènes physiques. Cette démarche constitue d'ailleurs pour des problèmes complexes la seule alternative réellement praticable. Dans ce cas, l'expérimentation doit permettre d'appréhender les différents phénomènes physiques intervenant, ainsi que de déterminer les influences des différents facteurs et les couplages entre ces facteurs.



Deux grandes familles d'objectifs permettent d'apporter des éléments de réponse. Il faut d'une part pouvoir comparer les effets des facteurs agissant sur une réponse. Nous pouvons dans ce cas recourir à des *plans de criblage* qui font appel à des modèles additifs avec ou sans interaction. L'analyse de variance est alors l'outil de dépouillement privilégié des résultats d'essais. D'autre part, il faut pouvoir modéliser la variation d'une réponse dans un domaine expérimental afin d'atteindre des conditions optimales, par *la méthode des surfaces de réponses* par exemple.

Il convient de bien distinguer ces deux familles d'objectifs, car de là découlent le type de modèle, la construction du plan ainsi que le choix d'une méthode d'analyse des résultats d'essais [Lou04] [Sou94].

---

## II.6 TECHNIQUE DE CRIBLAGE

---

La technique de criblage (ou *screening design* en langue anglaise) permet d'étudier dans un domaine expérimental inconnu les facteurs affectant une variable de réponse, et d'isoler les plus influents. Il s'agit de la première étape de la démarche méthodologique qui consiste à bien décrire le problème et en particulier à bien préciser ce que l'on attend d'une campagne expérimentale.

Cette première technique et étape des PE permet de répondre à ces quelques questions :

- Quel est l'effet d'un changement de modalités d'un facteur sur la réponse observée ?
- Comment comparer le plus objectivement possible les effets de plusieurs facteurs ?
- Les effets d'un facteur sont-ils indépendants des modalités des autres facteurs ?

De façon plus générale, des tests statistiques qui permettent de classer les facteurs entre eux, relativement à leur influence propre, sont effectués. Cela permet ainsi de rejeter ou non l'hypothèse selon laquelle le facteur n'induit pas de variation de la réponse significativement plus importante que celles engendrées par le bruit.

### II.6.1 PLAN FACTORIEL COMPLET

La réalisation d'un PE peut être très simple ou très compliquée suivant le nombre de facteurs étudiés et les hypothèses formulées. L'étude d'un plan complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. On note ce plan  $X^k$ , ce qui signifie que cette expérimentation concerne un système comportant  $k$  facteurs à  $X$  niveaux. Le principal inconvénient d'une telle méthode réside dans le nombre d'expériences nécessaires, vite dissuasif lorsque  $k$  devient important. Cependant, son grand avantage est qu'aucun facteur n'introduit de biais (ou erreur systématique selon la norme ISO/DIS 3534-2 [Sou94]) dans le calcul des effets des autres facteurs (effets indépendants).

Pour étudier une réponse  $y$  en fonction de  $k$  facteurs, les expériences correspondant à toutes les combinaisons possibles de facteurs, sont réalisées. Si chaque facteur  $A_i$  possède  $N_{n_i}$  niveaux, alors le nombre d'essais  $N$  à accomplir est donné par :

$$N = \prod_{i=1}^k N_{n_i} \quad (\text{II. 12})$$

Par exemple, pour deux facteurs à deux niveaux, le nombre de combinaisons possibles entraîne  $2^2 = 4$  configurations (Tableau II- 1). Dans le cas d'un plan comportant des facteurs ayant des niveaux différents, le calcul du nombre d'expériences du plan complet est effectué de manière similaire. Par exemple, pour un plan complet de 3 facteurs à 2 niveaux et 2 facteurs à 4 niveaux,  $2^3 \times 4^2 = 128$  expériences sont nécessaires.

Tableau II- 1 : Plan factoriel complet  $2^2$  pour deux facteurs (A, B) à deux niveaux

N° essai	Facteurs		Réponse
	Facteur A	Facteur B	
1	-1 (niveau bas)	-1	$y_1$
2	+1 (niveau haut)	-1	$y_2$
3	-1	+1	$y_3$
4	+1	+1	$y_4$

### II.6.1.1 Transformation des variables

Il est utile et souvent nécessaire de transformer les variables afin de comparer les influences des facteurs entre elles et de prendre en compte les facteurs qualitatifs.

#### 1. les facteurs quantitatifs

Si l'on veut mesurer l'influence d'un facteur quantitatif A, en introduisant dans le modèle linéaire la variable x prenant la valeur du facteur, l'influence estimée correspondante dépend fortement des unités utilisées, et ne peut donc pas être comparée à l'influence d'un autre facteur. La solution est alors d'adimensionner les valeurs prises par les facteurs quantitatifs en utilisant les variables centrées réduites [Gou98]. Toutes les variables x varient alors dans un intervalle compris entre -1 et +1, comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe II 3.1.3.

#### 2. les facteurs qualitatifs

Les facteurs qualitatifs ne prennent pas de valeurs continues et réelles. L'estimation des effets nécessite un codage des variables discrètes utilisées. Ainsi, la prise en compte d'un facteur qualitatif à 3 niveaux (ou modalités) peut-elle se faire à partir de 3 variables binaires  $V_i$  (i variant de 1 à 3). L'expression  $a_1V_1 + a_2V_2 + a_3V_3$  est mise en œuvre dans le modèle, en introduisant une condition de centrage sur les coefficients telle que :

$$\sum_{i=1}^n a_i = 0$$

Le codage ne fait plus alors intervenir que deux variables  $v_1 = (V_1 - V_3)$  et  $v_2 = (V_2 - V_3)$ , représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II- 2 : Codage des facteurs qualitatifs

Niveau du facteur i	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$v_1$	$v_2$
1	1	0	0	1	0
2	0	1	0	0	1
3	0	0	1	-1	-1

### II.6.1.2 Matrice des expériences

L'introduction aux plans factoriels complets se fera ici par l'utilisation de l'approche matricielle.

La *matrice des expériences* ( $X_N$ ) est une entité mathématique présentée sous forme de tableau comportant autant de colonnes que de facteurs ( $k$ ), et autant de lignes que de combinaisons ( $N$ ) de niveaux ou de modalités retenus dans le PE. La matrice s'exprime sous forme codée (au moyen des nombres -1 et +1). Ainsi, pour le plan factoriel complet  $2^2$  (Tableau II- 1), la matrice des expériences s'écrit :

$$X_N = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \end{bmatrix}$$

### II.6.1.3 Construction de la matrice du modèle

La matrice  $X$  des effets, servant au calcul des coefficients du modèle, s'obtient en ajoutant à gauche de la matrice des expériences une colonne ne contenant que des 1.

Fisher et Yates ont montré qu'une matrice orthogonale, telle que la matrice  $X$ , conduit à l'indépendance des estimations des coefficients du modèle [Sou97].

Pour mémoire et selon la norme ISO 3534-3 [Exp05], un arrangement orthogonal est un ensemble de combinaisons de traitements tel que pour chaque paire de facteurs, chaque combinaison de traitements survient un même nombre de fois pour tous les niveaux possibles des facteurs. Un dispositif expérimental orthogonal est facile à construire, à partir de simples règles de permutation circulaire. Un dispositif expérimental orthogonal offre une incertitude minimale pour l'estimation des inconnues d'un problème, en particulier parce que les combinaisons retenues dans sa structure sont parfaitement équilibrées. Toutes les modalités apparaissent un même nombre de fois pour chacun des facteurs.

### II.6.1.4 Calcul des effets factoriels et des interactions

Les facteurs qui pourraient avoir une influence sur la réponse choisie doivent être recherchés. La connaissance de leurs effets permet alors d'écrire la relation liant la réponse  $y$  aux valeurs des facteurs  $x$  [Pil97].

#### ➔ Notion d'effet d'un facteur

L'effet principal du facteur  $A$  au niveau  $i$ , noté  $E_{Ai}$ , est calculé de la manière suivante :

$$E_{Ai} = \text{Moyenne des réponses lorsque } A \text{ est au niveau } i - \text{Moyenne générale}$$

L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la moitié de l'effet global.

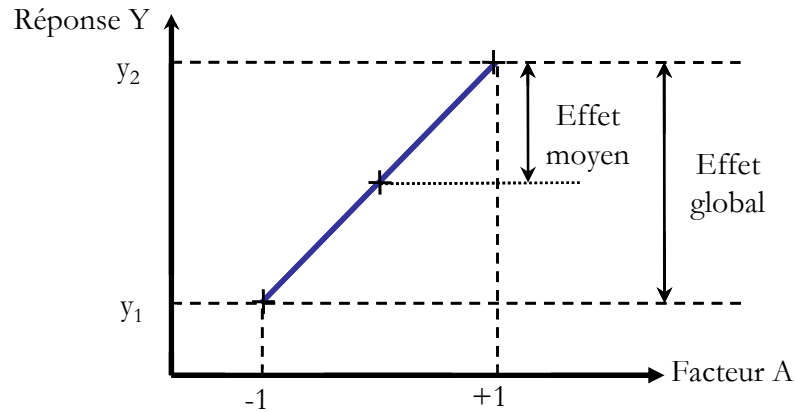


Figure II- 10 : Effet d'un facteur

On distingue :

- L'effet global :  $y_2 - y_1$ ,
- L'effet moyen :  $(y_2 - y_1)/2$ .

### ➔ Notion d'interaction

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une *interaction* entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre n une interaction entre n facteurs.

L'interaction  $I_{AiBj}$  est recherchée à partir des résultats moyens des essais réalisés lorsque le facteur A se trouve au niveau i et le facteur B au niveau j. Dans tous ces essais, l'effet  $E_{Ai}$  joue sur la réponse, de même que l'effet  $E_{Bj}$ . Si M est la moyenne générale des essais, il est possible d'écrire :

$$I_{AiBj} = \text{Moyenne des réponses lorsque } (A=i, B=j) - M - E_{Ai} - E_{Bj}$$

Comme pour les effets principaux, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe qui facilite l'interprétation des résultats (Figure II- 11). La présence d'une interaction apparaît sur ce graphe lorsque les deux droites ne sont pas parallèles.

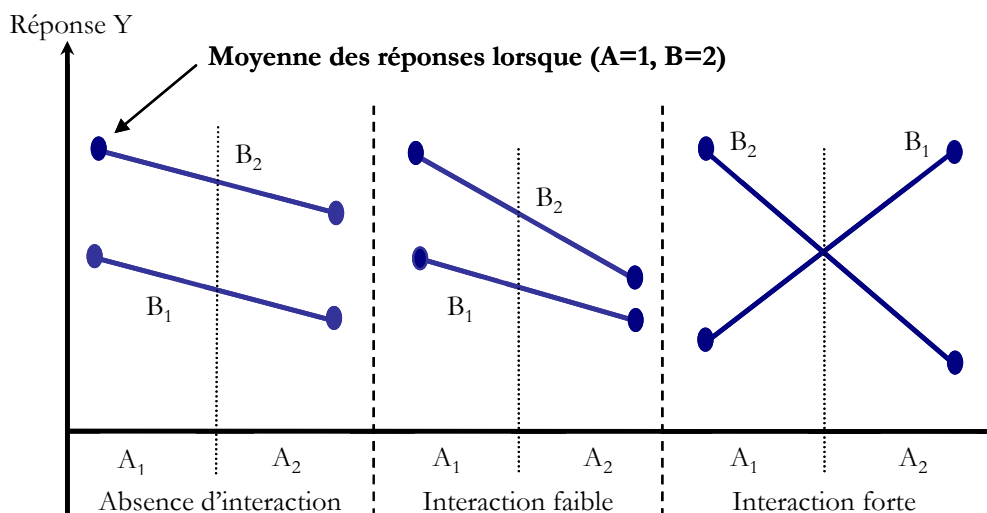


Figure II- 11 : Typologie des interactions

Dans la première configuration de la Figure II- 11, le remplacement de la modalité  $A_1$  par la modalité  $A_2$  occasionne une diminution de la réponse observée, ceci indépendamment de la modalité retenue pour le facteur B. D'un point de vue graphique, les effets réels sont matérialisés par des droites parallèles. L'effet moyen est égal aux effets réels : il y a absence de couplage ou d'interaction.

Dans la deuxième configuration de la Figure II- 11, le remplacement de la modalité  $A_1$  par la modalité  $A_2$  occasionne une diminution de la réponse observée, mais l'amplitude des effets réels dépend de la modalité retenue pour le facteur B. La présence d'une interaction faible se traduit graphiquement par des droites non parallèles. En pratique, la présence de couplages faibles perturbe peu l'additivité des effets moyens.

Dans la troisième configuration de la Figure II- 11, les droites se croisent et témoignent d'une interaction forte. Dans ce cas, les couplages forts perturbent de manière importante l'additivité des effets moyens.

### ➔ Notion de degrés de liberté d'un modèle

Le nombre de degrés de liberté (ddl) d'un modèle correspond au nombre de variables indépendantes qui le composent. Ainsi, le nombre de degré de liberté d'un modèle à  $k$  variables est de  $k+1$  ( $k$  ddl associés aux variables plus un ddl associé à la constante  $\beta_0$  du modèle qui est la moyenne arithmétique des réponses). Evidemment, la régression linéaire n'est possible que si le nombre de ddl du modèle est inférieur ou égal au nombre d'essais.

## II.6.2 PLANS FACTORIELS FRACTIONNAIRES

Le principal inconvénient des plans factoriels complets est le nombre excessif d'essais à réaliser lorsque le nombre de facteurs devient important. La question est alors de savoir s'il est possible d'estimer les coefficients du modèle avec une précision acceptable sans pour autant réaliser tous les essais du plan factoriel.

Les travaux de Box et Hunter (1978) [Box78] d'une part et Taguchi (1987) [Pil97] d'autre part ont débouché sur les plans fractionnaires présentés sous forme de tables standards en fonction des éléments que l'on souhaite prendre en compte dans l'expérimentation et qui concernent les facteurs, les valeurs (ou niveaux) de ces facteurs, et les interactions entre facteurs [Gou96] [Dro97] [Box78].

L'hypothèse faite dans l'élaboration de plans fractionnaires est que certaines interactions sont insignifiantes et qu'elles peuvent donc être confondues avec des facteurs dont l'influence est significative. L'inconvénient majeur des plans fractionnaires est qu'ils occasionnent par conséquent des risques potentiels d'erreurs. Les avantages de ces plans résident dans le fait qu'ils sont beaucoup plus économiques, plus rapides et demandent moins d'essais.

### II.6.2.1 Plans fractionnaires réalisables à partir d'un plan factoriel complet $2^p$

Les plans fractionnaires utilisent seulement une fraction de toutes les combinaisons possibles contenues dans un plan factoriel complet. Pour illustrer ce propos, considérons l'exemple d'un PE de dimension  $2^3$  (Tableau II- 3) :

Tableau II- 3 : plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux)

			Facteurs			Interactions				Réponse Y
I			x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> .x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> .x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> .x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> .x <sub>2</sub> .x <sub>3</sub>	
N° d'expérience	1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y <sub>1</sub>
	2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y <sub>2</sub>
	3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y <sub>3</sub>
	4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y <sub>4</sub>
	5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y <sub>5</sub>
	6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y <sub>6</sub>
	7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y <sub>7</sub>
	8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y <sub>8</sub>

Il existe  $2^3-1=7$  manières possibles de couper le plan en deux parties (soit autant de fois que le nombre de colonnes associées aux facteurs et aux interactions). Dans notre cas, nous supposons que les interactions du troisième ordre sont négligeables, ce qui est une hypothèse souvent réaliste. Il suffit alors de conserver les essais pour lesquels l'interaction  $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$  vaut par exemple +1 (ou alors -1). Le plan obtenu est noté  $2^{3-1}$  et est représenté par le tableau suivant (Tableau II- 4) :

Tableau II- 4 : plan fractionnaire  $2^{3-1}$

			Facteurs			Interactions				Réponse Y
		I	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> .x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> .x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> .x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> .x <sub>2</sub> .x <sub>3</sub>	
N° d'essai	2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y <sub>2</sub>
	3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y <sub>3</sub>
	5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y <sub>5</sub>
	8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y <sub>8</sub>

Il est possible de couper successivement un plan factoriel complet à partir de plusieurs colonnes mais nous allons voir que la diminution du nombre d'expériences entraîne des confusions dans la détermination des actions.

Dans le cas général, les plans fractionnaires sont notés  $2^{p-q}$  (nombre correspondant au nombre d'essais), où  $p$  représente le nombre de facteurs étudiés et  $q$  le nombre de colonnes de coupure du plan.

### II.6.2.2 Notions d'alias

En observant le demi plan obtenu précédemment en gardant les +1 de la colonne  $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$ , nous remarquons que les colonnes  $x_1$  et  $x_2 \cdot x_3$ , les colonnes  $x_2$  et  $x_1 \cdot x_3$ , les colonnes  $x_3$  et  $x_1 \cdot x_2$  sont identiques deux à deux. Le fait que les colonnes associées aux actions  $x_1$  et  $x_2 \cdot x_3$  sont identiques, signifie que l'effet du facteur  $x_1$  sera confondu avec l'interaction  $x_2 \cdot x_3$ , et inversement. Nous appelons  $x_1$  et  $x_2 \cdot x_3$ ,  $x_2$  et  $x_1 \cdot x_3$ ,  $x_3$  et  $x_1 \cdot x_2$  des alias (des actions confondues). Ainsi, les effets estimés ne représentent pas réellement l'influence réelle du facteur et la présence de confusions induit un biais dans l'estimation de l'influence des facteurs. Par exemple, l'effet estimé  $E'_{x_1}$  du facteur  $x_1$  correspond à l'estimation d'une combinaison linéaire de l'effet réel de  $E_{x_1}$  et de l'interaction  $x_2 \cdot x_3$  notée  $I_{x_2 \cdot x_3}$ .

$$E'_{x_1} = E_{x_1} + I_{x_2 \cdot x_3}$$

De façon identique, nous avons pour les autres facteurs :

$$E'_{x_2} = E_{x_2} + I_{x_1.x_3}$$

$$E'_{x_3} = E_{x_3} + I_{x_1.x_2}$$

Nous allons montrer qu'il est possible d'utiliser les plans fractionnaires malgré la notion de confusion en attribuant aux actions du modèle des actions supposées non influentes (généralement des interactions d'ordre élevé). L'utilisation d'un plan fractionnaire nécessite de recenser les actions confondues sous peine d'attribuer des effets à des actions non influentes.

### II.6.2.3 Générateurs d'alias

La construction d'un plan orthogonal fractionnaire à partir du plan factoriel complet n'est pas toujours aussi simple surtout lorsqu'il y a plusieurs colonnes de coupure [Sou94]. Il existe une règle de détermination des alias définie par Box et Hunter (1978) [Box78], dont le principe est de multiplier modulo 2 une action par la ou les colonnes de coupure pour obtenir ses alias. La colonne de coupure est égale à la colonne I correspondant au terme constant du modèle linéaire, définissant le générateur d'alias I. Si nous appliquons cette règle à l'exemple précédent avec la colonne de coupure notée  $I=x_1.x_2.x_3$  ou GEN (comme générateur d'alias), l'alias de  $x_1$  s'obtient en multipliant modulo 2 le facteur  $x_1$  par le générateur d'alias. Soit :

$$x_1 \cdot I = x_1 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 = x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 = x_2 \cdot x_3.$$

Ainsi l'alias de  $x_1$  est l'interaction  $x_2.x_3$ . Le tableau des confusions est obtenu en appliquant cette règle aux autres actions :

Action	Alias
I	$x_1x_2x_3$
$x_1$	$x_2x_3$
$x_2$	$x_1x_3$
$x_3$	$x_1x_2$
$x_1x_2$	$x_3$
$x_1x_3$	$x_2$
$x_2x_3$	$x_1$

La stratégie permettant la construction du PE consiste à associer les facteurs aux colonnes du plan standard fourni par Box et Hunter [Box78] en fonction du tableau des alias et des interactions que l'on désire estimer ou que l'on suppose non influentes. Ce choix combinatoire conditionne la qualité du modèle obtenu en fonction de la validité des hypothèses formulées sur les actions prises en compte.

### II.6.2.4 Notion de résolution

On appelle actions d'ordre I : les facteurs  $x_1, x_2, \dots$ , actions d'ordre II : les interactions de type  $x_1.x_2, x_2.x_3 \dots$  et actions d'ordre III : les interactions de type  $x_1.x_2.x_3 \dots$  [Pil99].

La notion de résolution définit pour les plans fractionnaires  $2^{p-q}$  le degré des actions confondues et permet de choisir le PE permettant de déterminer les actions du modèle sans confusion. Une résolution de 3 signifie que les actions d'ordre 1 (facteurs) sont confondues avec les actions d'ordre 2 (interactions entre 2 facteurs).

Les plans de résolution IV sont plus intéressants. Les facteurs (d'ordre I) sont aliassés avec des actions d'ordre III ( $I + III = IV$ ). Par contre, les actions d'ordre II seront aliassées avec d'autres actions d'ordre II ( $II + II = IV$ ). Ces plans sont très intéressants car, comme les actions d'ordre III sont souvent insignifiantes, les facteurs principaux seront déterminés sans ambiguïté. Les plans de résolution V sont idéaux mais souvent peu fractionnaires et donc coûteux à réaliser.

En général, les plans fractionnaires de résolution  $r$  sont notés  $2_r^{p-q}$  avec  $p$  le nombre de facteurs à deux niveaux et  $q$  le nombre de colonnes de coupure.

### II.6.3 CONDITIONS DE CONSTRUCTION DES PLANS FRACTIONNAIRES

La construction d'un plan fractionnaire s'apparente à une optimisation du nombre d'essais  $N$ , fonction des facteurs et du nombre de niveaux par facteur que l'on souhaite étudier. Ce travail peut s'avérer difficile. Le choix du nombre d'essais doit respecter les conditions suivantes :

1. Condition d'orthogonalité du PE,
2. Condition sur le nombre de degrés de liberté.

#### II.6.3.1 Condition d'orthogonalité

Cette condition est indispensable pour pouvoir calculer les effets d'un facteur indépendamment des autres facteurs. Une méthode récente définie par M. Sisson et Vigier (1988) [Pil97] permet de déterminer le nombre minimal d'essais du plan orthogonal en fonction du modèle postulé par la règle du PPCM (plus petit commun multiple). Cette règle définit un minorant du nombre d'essais du plan orthogonal comme le PPCM de tous les multiples du plan calculés pour chaque combinaison de deux actions disjointes (action ne comportant pas de facteurs en commun).

Choisissons de nous intéresser à l'exemple suivant où l'objectif est de construire un plan orthogonal vis-à-vis d'un modèle en fonction de quatre facteurs et deux interactions.

- Les facteurs A, B, et D sont des facteurs à 3 niveaux.
- Le facteur C a 2 niveaux.
- Les interactions BC et CD comportent donc 6 niveaux.

Pour vérifier l'orthogonalité, on utilise le tableau à double entrée suivant :

Tableau II- 5 : Recherche de la condition sur le PPCM

Conditions sur les actions disjointes	A	3	*					
	B	3	3 <sup>2</sup>	*				
	C	2	2×3	2×3	*			
	D	3	3 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	2×3	*		
	BC	2×3	2×3 <sup>2</sup>	*	*	2×3 <sup>2</sup>	*	
	CD	2×3	2×3 <sup>2</sup>	2×3 <sup>2</sup>	*	*	*	*
			3	3	2	3	2×3	2×3
			A	B	C	D	BC	CD
Conséquences								

Pour construire ce tableau, on place chaque action intervenant dans le modèle en ligne et en colonne avec son nombre de niveaux décomposé en nombres premiers (l'interaction BC à 6 niveaux a été décomposée en  $2 \times 3$ ). Ensuite, une étoile (\*) est placée à chaque intersection



d'actions jointes et le produit des nombres de niveaux à chaque intersection entre deux actions est calculé ; le produit étant noté sous la forme de sa décomposition en nombres premiers.

Ici, le plus petit plan orthogonal que l'on puisse trouver est un plan comportant un nombre d'expériences égal au PPCM de 9, 6 et 18 ; soit un plan comportant 18 essais.

### II.6.3.2 Condition sur le nombre de degrés de liberté

Pour identifier les deux coefficients  $a$  et  $b$  d'une droite d'équation  $Y=ax+b$ , il faut au moins deux essais (deux points). D'une façon générale, pour être capable de calculer  $p$  valeurs indépendantes, il faut introduire dans les calculs au moins  $p$  valeurs indépendantes. Ce qui se traduit par un modèle passant par tous les points d'essais mais qui ne prend pas en compte la variance naturelle du procédé. Pour prendre en compte cette variance, on réalise un nombre d'essais  $N$  supérieur au nombre  $p$  de coefficients à estimer, et on suppose que la variance résiduelle, à  $N-p$  degrés de liberté, est un estimateur de la variance  $\sigma^2$  (cf. II.6.5.B). Ainsi, le nombre de degrés de liberté de la variance résiduelle doit-il être au moins égal à 1.

#### **Remarque :**

*Si le modèle complet doit être étudié, ce qui implique le calcul de toutes les interactions, il faut nécessairement effectuer le plan complet.*

### II.6.4 PLANS FRACTIONNAIRES PARTICULIERS

Il existe d'autres plans permettant de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Nous proposons dans la suite du paragraphe de donner quelques informations et indications sur quelques uns de ces autres plans. Il n'est pas possible d'être exhaustif car le nombre de plans qui existent est considérable. Chaque année, de nombreuses recherches menées dans le monde viennent enrichir la liste déjà longue des plans ou des stratégies existants.

#### II.6.4.1 Plans de TAGUCHI

G. Taguchi [Tag87] a mis au point une méthode originale pour construire des plans fractionnaires. Dans son approche, un problème expérimental doit être synthétisé sous la forme de graphes dans lesquels :

- Les facteurs sont représentés par des points d'aspects différents qui témoignent de la facilité avec laquelle les niveaux du facteur considéré peuvent être changés,
- Les interactions entre facteurs sont représentées par des traits continus liant les points associés aux facteurs.

Une fois le graphe établi, la construction du PE est quasi immédiate à partir de tables orthogonales prédéfinies [Pil97].

#### II.6.4.2 Approche TAGUCHI et plans produits

Parmi l'ensemble des travaux de Taguchi qui sont aujourd'hui largement diffusés, on trouve les plans produits qui sont très originaux et intéressants pour l'optimisation des produits et des processus. L'idée originale, à la base des plans produits, est de décomposer la variabilité du procédé ou du produit étudié en :

- la variabilité intrinsèque du système étudié,
- la variabilité due à des facteurs non contrôlables, ou que l'on ne peut pas contrôler au cours des essais, appelés facteurs bruits.

Le but de la méthodologie des plans produits, est de trouver une configuration des facteurs contrôlables robuste vis-à-vis des facteurs bruits afin d'augmenter la qualité du produit ou du procédé.

Les recherches de Taguchi occupent une place très importante parmi les différents travaux et approches qui ont été proposés pour améliorer la qualité des produits au stade de la conception. L'essentiel des apports de Taguchi doit pouvoir se résumer ainsi :

- Introduction de la notion de robustesse des produits et introduction de la séparation des facteurs bruits et des facteurs principaux.
- Prise en compte de la variabilité produite par les facteurs difficilement contrôlables (facteurs de bruit) sur les caractéristiques de performance d'un produit ou d'un processus.
- Recherche des conditions opératoires que l'on doit donner aux facteurs contrôlés de façon à minimiser les effets des facteurs bruit.
- Taguchi suppose que la variance peut être une fonction des variables d'entrée, du temps au contraire de l'approche traditionnelle qui considère les dispersions comme indépendantes, avec une variance constante.
- Taguchi utilise principalement les PE orthogonaux simples le plus souvent à deux ou trois niveaux.
- Utilisation de méthodes statistiques dans le domaine de la production (travail novateur pour les années 1950 – 1960). Mise en place d'outils en visant une relative simplicité d'utilisation (Anova, représentations graphiques par exemple).
- Les facteurs sont souvent confondus avec des interactions. La configuration optimale est obtenue en fonction des effets marginaux de chaque facteur.

En règle générale, les scientifiques reconnaissent l'intérêt et la pertinence de la méthode proposée par Taguchi. Pourtant, cette démarche, qui a fait ses preuves dans le milieu industriel, est parfois critiquée par certains scientifiques tels que [Box88] [Nair92] [Lochner90]. En résumé, les raisons essentielles de ces critiques sont les suivantes :

- Faible résolution des PE proposés par les graphes linéaires de Taguchi.
- Faible intérêt porté pour les interactions de second ordre ou d'ordre supérieur dans la démarche proposée.
- L'avantage procuré par la simplicité voulue par Taguchi pour son approche (importance de la notion d'orthogonalité en particulier vis-à-vis des inversions de matrice) perd peut-être un peu de sa force avec le développement des moyens de calcul informatiques (calculs plus aisés maintenant).
- Eventuellement, nombre important d'essais générés par les plans produits.

Néanmoins, toutes ces critiques s'adressent sans doute finalement plus aux utilisations qui sont faites de cette approche, qu'à l'approche elle-même.

#### II.6.4.3 Plans d'expériences optimaux pour modèles linéaires

La mise en œuvre de PE orthogonaux est contraignante et leur utilisation est impossible dans les cas suivants :

- Il existe des combinaisons de facteurs interdites (contraintes).
- On veut prendre en compte des essais déjà effectués.

Une alternative aux contraintes engendrées par l'emploi des plans orthogonaux réside dans l'utilisation de plans optimaux [Fed72] [Sch98]. Un plan d'expérience est optimal (au sens d'un critère) s'il conduit à la meilleure précision sur l'estimation des coefficients du modèle.

L'optimalité du PE est déterminée en calculant la variance sur les coefficients  $\beta$  du modèle. Nous présentons ci-dessous la démarche permettant d'aboutir à l'expression de la matrice de variance – covariance à minimiser.

Nous reprenons tout d'abord la notation matricielle du modèle linéaire définie au paragraphe II-5 :

$$y = X \cdot \beta + e \quad (\text{II. 13})$$

avec  $y$  le vecteur des  $N$  réponses,  $X$  la matrice des  $N$  essais,  $\beta$  le vecteur à  $p$  coefficients et  $e$  le vecteur des erreurs.

L'ajustement des coefficients du modèle correspond à l'estimation des coefficients par la méthode de moindres carrés. Soit  $\hat{\beta}$  l'estimateur des  $p$  coefficients, nous obtenons :

$$\hat{\beta} = (X^t \cdot X)^{-1} X^t y \quad (\text{II. 14})$$

L'estimation des coefficients du modèle dépend donc de la matrice des essais  $X$  et des valeurs des réponses.

En faisant les hypothèses de Gauss-Markov (hypothèses tout à fait réalistes : facteurs indépendants et variance de la réponse constante sur le domaine d'étude) [Dro97], on montre que le vecteur  $\epsilon$  vérifie :

$$\text{Esp}(\epsilon) = 0 \quad \text{et} \quad \text{Var}(\epsilon) = \text{Esp}(\epsilon \epsilon^t) = \sigma^2 I_N \quad (\text{II. 15})$$

En utilisant les expressions (II. 14) et (II. 13) nous obtenons :

$$\hat{\beta} = \beta + (X^t \cdot X)^{-1} X^t \epsilon \quad (\text{II. 16})$$

En calculant l'estimateur des coefficients, nous remarquerons que  $\hat{\beta}$  est un estimateur sans biais de  $\beta$ , ce qui signifie que l'espérance de l'estimateur est égale à la variable :

$$\text{Esp}(\hat{\beta}) = \text{Esp}(\beta) + (X^t \cdot X)^{-1} X^t \text{Esp}(\epsilon) = \beta \quad (\text{II. 17})$$

Le calcul de la variance sur l'estimation des coefficients se fait en calculant la variance de :

$$\hat{\beta} - \beta = (X^t \cdot X)^{-1} X^t \epsilon \quad (\text{II. 18})$$

Comme son nom l'indique, la covariance est une mesure de la force du lien entre deux variables aléatoires (numériques). La matrice de variance-covariance des coefficients s'exprime donc par :

$$\text{Cov}(\hat{\beta}) = (X^t \cdot X)^{-1} \sigma^2 \quad (\text{II. 19})$$

où les termes diagonaux représentent les variances sur les coefficients ( $\text{Cov}(\beta_i, \beta_i) = \text{Var}(\beta_i)$ ) et les termes non diagonaux les covariances entre les coefficients :

$$[\text{Cov}(\beta_i, \beta_j)] = \begin{bmatrix} \text{Var}(\beta_1) & \dots & \dots & \dots & \text{Cov}(\beta_1, \beta_{k+1}) \\ \vdots & \text{Var}(\beta_2) & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Cov}(\beta_{k+1}, \beta_1) & \dots & \dots & \dots & \text{Var}(\beta_{k+1}) \end{bmatrix} \quad (\text{II. 20})$$

***La technique des PE consiste à combiner les niveaux des facteurs de façon à minimiser les termes de la matrice produit inverse. C'est ce principe qui permet d'explorer un maximum de facteurs, avec un maximum de précision et un minimum d'essais [Sou94].***

Plusieurs critères permettent de minimiser les termes de cette matrice. Il n'est pas question de dresser une liste exhaustive ici mais uniquement de citer les plus fréquemment utilisés : les critères de D-optimalité, de G-optimalité, de A-optimalité... [Fed72].

#### II.6.4.4 Autres plans

Il existe d'autres PE pouvant assurer la fonction de criblage. Cependant, dans la majorité des cas, ces alternatives supplémentaires ne possèdent pas les avantages des plans vus précédemment [Kos33] [Kou04] [Exp05] [Pil97] [Gou99].

### II.6.5 OUTILS D'ANALYSE DES RESULTATS

Rappelons l'objectif de la technique de criblage : les valeurs des réponses doivent être analysées afin de mesurer l'influence des facteurs et des interactions sur la variation constatée de la réponse. La principale méthode statistique répondant à cet objectif est l'analyse de la variance.

L'analyse de la variance (en anglais : ANalysis Of Variance, ANOVA) nous permet de déterminer à partir de quel seuil un effet peut être considéré comme significatif. Pour ce faire, il faut comparer la variation d'un facteur pris en compte dans le modèle avec la variance résiduelle. Lorsque le facteur n'est pas pris en compte dans le modèle, l'effet du facteur est alors contenu dans la variance résiduelle. La variation de la variance résiduelle permet de déterminer si globalement le facteur a une influence significative sur la réponse, c'est-à-dire si au moins une des variables associées à chacun des niveaux des facteurs a un effet non nul. La contribution de la variable  $x_i$  à la variation de  $y$  se détermine de différentes manières :

#### A. Calcul de la variance des facteurs et interactions

La variance est une mesure de dispersion qui est la somme des carrés des écarts (SCE) des observations par rapport à leur moyenne, divisée par un nombre égal au nombre d'observations moins un (nombre de degrés de liberté ddl). La variance de l'échantillon est un estimateur sans biais de la variance de la population (NF ISO 3534-1) [Exp05].

« D'une façon générale, en matière de régression, le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression

ou au modèle utilisé, et en une composante résiduelle, la première devant être testée par rapport à la deuxième » [Dro97].

A titre d'illustration, supposons que nous disposions de  $N$  observations désignées par  $y_{ijk}$  ( $i=1, \dots, p$ ;  $j=1, \dots, q$ ;  $k=1, \dots, n$ ). Les deux premiers indices concernent les deux facteurs contrôlés (avec respectivement  $p$  et  $q$  modalités, et donc un nombre total d'objets égal à  $p \times q$ ). Le troisième indice concerne les répétitions ( $n$  répétitions de chacun des  $p \times q$  objets). Dans ces conditions, nous pouvons calculer  $p \times q$  moyennes  $\bar{y}_{ij.}$  relatives aux différents objets,  $p$  moyennes  $\bar{y}_{i..}$  relatives aux différentes modalités du premier facteur,  $q$  moyennes  $\bar{y}_{.j.}$  relatives aux différentes modalités du deuxième facteur, et une moyenne générale  $\bar{y}_{...}$ .

Les éléments successifs du raisonnement sont alors :

#### → Le modèle observé

$$y_{ijk} - \bar{y}_{...} = (\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...}) + (\bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...}) + (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...}) + (\bar{y}_{ijk} - \bar{y}_{ij.}) \quad (\text{II. 21})$$

Cette relation est le modèle observé de l'analyse de la variance. Elle indique que les écarts entre les observations individuelles et la moyenne générale peuvent être considérés comme constitués d'une part d'une composante relative aux différences entre les moyennes observées pour les différentes modalités et la moyenne générale, et d'autre part d'une composante relative aux écarts entre les observations initiales et observées pour les différentes modalités.

#### → Les nombres de degrés de liberté

Le nombre de degrés de liberté associé à un facteur  $x_i$  est le nombre de niveaux  $N_{n_i}$  qu'il prend lors de la réalisation du plan, minoré de 1. Les nombres de degrés de liberté sont additifs :

$$N_{ni} - 1 = pqn - 1 = (p - 1) + (q - 1) + (p - 1)(q - 1) + pq(n - 1) \quad (\text{II. 22})$$

#### → L'équation de l'analyse de la variance

En élevant au carré les deux membres de la relation (II. 21) et en sommant pour toutes les observations, on obtient l'équation de l'analyse de la variance :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{...})^2 &= qn \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...})^2 + pn \sum_{j=1}^q (\bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...})^2 \\ &+ n \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...})^2 + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q \sum_{k=1}^n (\bar{y}_{ijk} - \bar{y}_{ij.})^2 \end{aligned} \quad (\text{II. 23})$$

En utilisant l'indice  $a$  pour le premier facteur et l'indice  $b$  pour le deuxième facteur, l'équation (II. 23) s'écrit :

$$SCE_t = SCE_a + SCE_b + SCE_{ab} + SCE_r \quad (\text{II. 24})$$

Les quantités  $SCE_t$ ,  $SCE_a$ ,  $SCE_b$ ,  $SCE_{ab}$  et  $SCE_r$  sont appelées respectivement somme des carrés des écarts totale, somme des carrés des écarts factorielle  $a$  et  $b$ , somme des carrés des écarts de l'interaction  $ab$  et somme de carrés des écarts résiduelle.

**Remarque :**

*Dans le cas des interactions d'ordre supérieur, le calcul se fait de façon analogue.*

Enfin, en divisant les sommes des carrés des écarts par leurs nombres de degrés de liberté, on définit les carrés moyens, à savoir un carré moyen total, un carré moyen factoriel, un carré moyen relatif à l'interaction et un carré moyen résiduel.

$$CM_t = \frac{SCE_t}{(pqn - 1)}; \quad CM_a = \frac{SCE_a}{(p - 1)}; \quad CM_{ab} = \frac{SCE_{ab}}{(p - 1)(q - 1)}; \quad CM_r = \frac{SCE_r}{pq(n - 1)} \quad (II. 25)$$

Ces quantités sont des mesures, respectivement, de la dispersion de l'ensemble des observations (variation totale), de l'importance des différences existant entre les moyennes relatives aux différentes modalités (variation factorielle), et de l'importance des variations apparaissant à l'intérieur des différentes modalités (variation résiduelle).

**B. Calcul de la variance résiduelle**

La variance résiduelle est directement liée aux écarts entre les réponses mesurées et les réponses estimées. Elle permet de juger de la qualité d'un modèle linéaire indépendamment du nombre d'essais réalisés. L'analyse de la variance permet de déterminer l'aptitude du modèle à décrire les variations de la réponse en comparant les variations expliquées par le modèle et les variations inexpliquées de la réponse :

- La variation expliquée de la réponse correspond à la variance induite par les facteurs et les interactions.
  - La variation inexpliquée de la réponse correspond à la variation résiduelle.
- La variance résiduelle  $\sigma^2$  peut être décomposée en deux sources de variabilité :
- la variabilité intrinsèque du système étudié,
  - la variabilité due à des facteurs aléatoires non contrôlés au cours des essais.

La norme ISO 5725 [Sou94] définit deux estimateurs de la variance  $\sigma^2$  :

- l'erreur de répétabilité ; c'est à dire la dispersion des résultats obtenus avec la même méthode de mesure, le même observateur, les mêmes instruments de mesure, le même lieu, les mêmes conditions d'utilisations, en effectuant les répétitions sur une courte période de temps,
- l'erreur de reproductibilité qui est la dispersion des résultats observée en faisant varier à chaque répétition les méthodes de mesure, les observateurs, les instruments de mesure, les conditions d'utilisation, dans différents lieux et en échelonnant les mesures dans le temps, les répétitions.

**➔ L'hypothèse nulle**

L'hypothèse  $H_0$ , appelée hypothèse nulle, consiste à vérifier l'absence d'influence du facteur étudié.

**➔ Test de Fisher-Snedecor**

Le test Fisher-Snedecor est un test qui permet de comparer deux variances. Il est donc parfaitement adapté à notre problème puisque l'objectif est de comparer les deux variances expliquée et inexpliquée par le modèle. Cette loi a été tabulée par M. Snedecor qui lui a donné le nom de loi de Fisher-Snedecor en l'honneur du statisticien Fisher. Pour conclure que l'effet d'un facteur a, par exemple, est significatif, nous cherchons à montrer que  $CM_a$  est supérieure à  $CM_r$ .

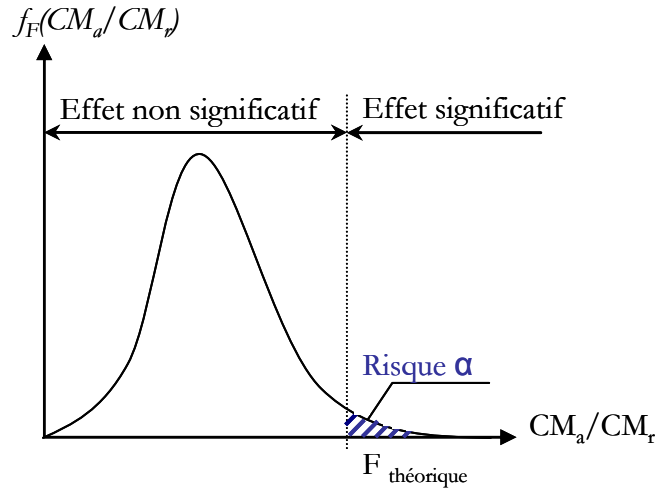


Figure II- 12 : Représentation de la loi de Fisher-Snedecor [Pil97]

La figure II- 12 nous montre que dans le cadre de l'hypothèse nulle (où le facteur n'est pas influent), le rapport peut être égal à l'infini. Cependant, la probabilité est très faible. Pour conclure sur un effet, il faut donc prendre le risque de conclure que cet effet est significatif alors que nous sommes dans le cadre de l'hypothèse nulle. Nous le noterons risque  $\alpha$ . Il est généralement fixé à 5%. En fonction du risque choisi, la loi de Fisher-Snedecor déterminera un seuil de refus de l'hypothèse nulle que l'on appellera  $F_{\text{théorique}}$ .

Le test consiste donc à comparer le rapport entre  $CM_a$  et  $CM_r$  noté ( $F_{\text{obs}}$ ) avec la valeur  $F_{\text{théorique}}$  que nous trouvons dans le tableau lié à la loi de Fisher-Snedecor, en fonction :

- de  $ddl_a$  et  $ddl_r$  degrés de liberté du facteur étudié et de la résiduelle ;
- du risque que l'on choisit.

### ➔ Probabilité

La Probabilité ou « valeur p » est le fractile  $F_{ddl_a, ddl_r, 1-\alpha}$  de la loi de Fisher-Snedecor centrée associée à une probabilité  $1-\alpha$  de dépassement. Elle peut être utilisée comme repère de la confiance qu'on peut avoir dans un résultat particulier. Beaucoup de chercheurs utilisent une « valeur p » de moins de 0.05 comme limite de significativité statistique, ce qui revient à dire que le résultat observé dans une étude peut se produire par hasard moins d'une fois en vingt études différentes. La « valeur p » peut seulement prendre des valeurs comprises entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

$$\text{prob}\{F_{\text{obs}} > f_{ddl_a, ddl_r; 1-\alpha}\} = 1 - \alpha \quad (\text{II. 26})$$

### C. Tableau d'analyse de la variance

Les résultats de l'analyse de la variance des PE sont généralement présentés sous la forme du tableau suivant :

Tableau II- 6 : Présentation générale d'un tableau d'analyse de la variance

Source de variation		ddl.	Sommes des carrés des écarts	Carrés Moyens	$F_{obs}$	$F_{théo}$	p-valeur
Facteurs	a	p-1	$SCE_a$	$CM_a$	$CM_a/CM_r$	$F_{(p-1; pq(n-1))}$	$F_{ddla, ddlr, 1-\alpha}$
	...	...	...	...	...	...	...
	b	q-1	$SCE_b$	$CM_b$	$CM_b/CM_r$	$F_{(q-1; pq(n-1))}$	$F_{ddlb, ddlr, 1-\alpha}$
	...	...	...	...	...	...	...
Interactions	...	...	...	...	...	...	...
	ab	$(p-1) \times (q-1)$	$SCE_{ab}$	$CM_{ab}$	$CM_{ab}/CM_r$	$F_{((p-1)(q-1); pq(n-1))}$	$F_{ddlab, ddlr, 1-\alpha}$
	...	...	...	...	...	...	...
	...	...	...	...	...	...	...
Erreur		$pq(n-1)$	$SCE_r$	$CM_r$			
Total		$pqn-1$	$SCE_t$				

#### Remarque :

*Cette méthode d'analyse est étroitement liée à la future qualité du modèle expérimental. En effet, si un facteur ou une interaction est oublié au cours de la formalisation du problème expérimental, son influence tend à faire augmenter la valeur de la variance résiduelle. Ainsi, des facteurs d'influence significative deviennent d'influence non significative.*

## II.7 METHODOLOGIE DES SURFACES DE REPONSE

La MSR constitue le second volet intéressant de la méthode des PE. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative [Gou99] [Box78] [Viv02].

Dans cette méthodologie, les modélisations de la fonction réponse peuvent également servir de base à la recherche de conditions optimales. On parle alors d'*optimisation indirecte*. L'optimisation d'une réponse ou la recherche d'un compromis entre plusieurs réponses consiste à définir, au sein du domaine expérimental, un réglage des facteurs permettant de satisfaire au mieux les exigences énoncées en termes de réponse.

La modélisation d'une surface de réponse s'appuie sur l'analyse de la variation des résultats d'essais obtenus suite à un PE. La surface de régression ainsi obtenue doit posséder une qualité descriptive et prédictive devant être la meilleure possible au sein du domaine expérimental.

Afin d'illustrer les propos théoriques figurant dans cette partie, une application de cette méthode à l'analyse d'un essai de vieillissement de PaC est faite au chapitre IV.

### II.7.1 ESTIMATION DES COEFFICIENTS DES MODELES POLYNOMIAUX

Le but est la recherche de l'expression d'un modèle polynomial décrivant les variations de la fonction réponse relativement aux valeurs des k facteurs.



Le problème posé est différent s'il s'agit de mener des expériences réelles ou des expériences virtuelles [Viv02].

- Lors des expériences réelles, le vecteur  $y$  de réponse est connu puisqu'il contient les réponses expérimentales. Le vecteur des coefficients  $\beta$  est indéterminé et doit être estimé. Il peut exister des erreurs de mesure (cf II. 7. 2. 1) pour chaque valeur d'erreur.
- Lors des expériences virtuelles, il ne peut exister d'erreur de mesure. Le vecteur d'erreur est donc nul. En effet, procéder deux fois de suite à la même simulation débouchera sur l'obtention de deux valeurs de résultats identiques.

Cependant, avec la condition liée aux degrés de liberté  $N \geq p$  (avec  $N$  le nombre d'expériences et  $p$  le nombre de coefficients du modèle), et pour les situations les plus courantes  $N > p$  ( $N = p$  n'est qu'un cas particulier, celui du plan saturé), les modèles utilisés ne passent plus exactement par les points d'expériences. Les coefficients de tels polynômes modélisateurs sont alors calculés (estimés) afin de minimiser un critère donné tel que celui des moindres carrés.

$$y = X \cdot \hat{\beta} + \varepsilon \quad (\text{II. 3})$$

L'estimation  $\hat{\beta}$  du vecteur  $\beta$  doit être réalisée de telle façon que l'erreur de modélisation soit minimale. Le critère des moindres carrés traduit cette exigence par un objectif équivalent : par minimisation des carrés des écarts ou encore, en supposant la normalité de la valeur d'erreur  $\varepsilon$  ( $N(0, \sigma^2)$ ).

$$\begin{aligned} \|\varepsilon\|^2 = \|y - X\hat{\beta}\|^2 & \text{ minimal} \\ \text{tel que : } \frac{\partial \varepsilon^t \varepsilon}{\partial \hat{\beta}} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II. 27})$$

L'expression à minimiser sur  $\beta$  s'écrit :

$$\|y - X\hat{\beta}\|^2 = (y - X\hat{\beta})^t (y - X\hat{\beta}) = y^t y - 2\hat{\beta}^t X^t y + \hat{\beta}^t X^t X \hat{\beta}. \quad (\text{II. 28})$$

Par dérivation matricielle de la dernière équation, on obtient les "équations normales" dont la solution correspond bien à un minimum :

$$X^t y - X^t X \hat{\beta} = 0 \quad (\text{II. 29})$$

Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que la matrice  $X^t X$  est inversible. Alors, l'estimation des paramètres  $\beta$  est donnée par :

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (\text{II. 30})$$

On remarquera que  $\hat{\beta}$  constitue une généralisation du concept d'effet vu lors de la présentation de la technique de criblage. Et les valeurs ajustées (ou estimées, prédites) de  $y$  ont pour expression :

$$\hat{y} = X\hat{\beta} = X(X^t X)^{-1} X^t y \quad (\text{II. 31})$$

On note  $\varepsilon$  le vecteur des résidus :

$$\varepsilon = y - \hat{y} = y - X\hat{\beta} = \left( I - X(X^t X)^{-1} X^t \right) y \quad (\text{II. 32})$$

Les estimateurs  $\hat{\beta}$  sont des estimateurs sans biais :  $\text{Esp}(\hat{\beta}) = \beta$ , et ils sont de variance minimale (théorème de Gauss Markov).

## II.7.2 QUALITE ET VALIDITE DU MODELE

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs expérimentales (grandeurs aléatoires) qui se transmettent aux coefficients  $\hat{\beta}$  du modèle ( $\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y$ ), puis aux valeurs calculées ( $\hat{y}$ ) à l'aide de celui-ci ( $\hat{y} = X\hat{\beta}$ ). Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle et la significativité des coefficients.

### II.7.2.1 Les différents écarts

La figure II- 13 permet de distinguer trois types d'écarts différents.

- Le premier est l'écart entre une réponse mesurée et la moyenne des réponses mesurées au même point expérimental (avec  $y_{x,1}$  et  $y_{x,2}$  deux réponses mesurées dont la moyenne est  $\bar{y}_x$ ). Il s'agit donc de l'erreur expérimentale, notée  $\sigma_y$ .

$$\sigma_{y,1} = y_{i,1} - \bar{y}_i$$

$$\sigma_{y,2} = y_{i,2} - \bar{y}_i$$

- Le second écart est celui que l'on constate entre la moyenne des réponses et la réponse prédite. Cette différence caractérise le manque d'ajustement. Elle est notée  $\Delta_i$  :

$$\Delta_i = \bar{y}_i - \hat{y}_i$$

- Enfin, le troisième écart est celui qui existe entre chacune des réponses mesurées et prédites. Il s'agit donc de la somme des deux écarts précédents : liés au manque d'ajustement et à l'erreur expérimentale. Cet écart est le résidu et il a été noté  $\varepsilon_i$  :

$$\varepsilon_i = \sigma_{yi} + \Delta_i$$

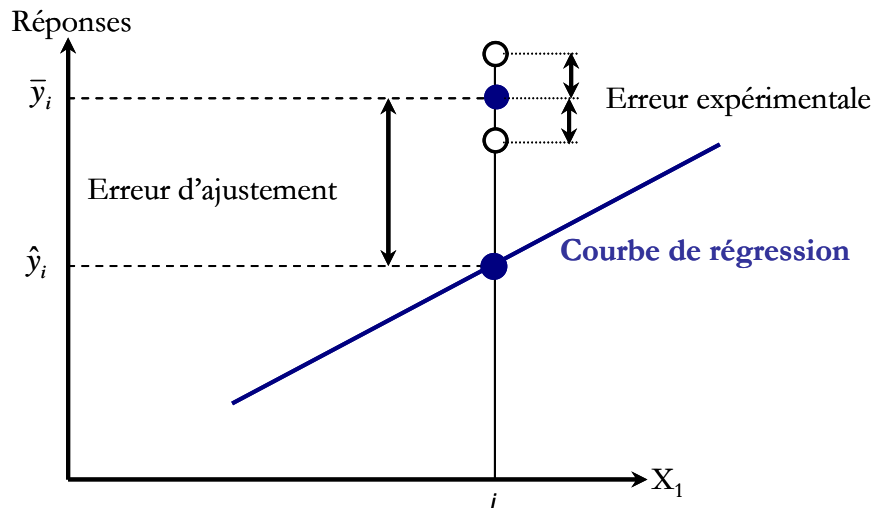


Figure II- 13 : Décomposition du résidu en deux écarts : écart expérimental et écart d'ajustement [Gou99]

### II.7.2.2 Coefficients d'ajustement de modèles

Bien qu'à ce stade nous ayons des estimations des coefficients du modèle, nous ne pouvons pas les utiliser car nous ne savons pas si celui-ci représente la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt. Il est donc primordial de valider et de connaître la qualité de la modélisation obtenue. Nous pouvons envisager deux situations :

- Le nombre d'expériences distinctes est supérieur au nombre de coefficients du modèle ( $N > p$ ). Nous pouvons utiliser un outil statistique comme l'analyse de variance, procurant des coefficients de détermination qui nous permettront de rejeter ou de ne pas rejeter le modèle en considérant un risque acceptable.
- Le nombre d'expériences distinctes est égal au nombre de coefficients du modèle. Dans ce cas, aucun outil statistique ne pourra nous aider. Il faudra accepter le modèle et le vérifier en faisant quelques expériences dans le domaine d'intérêt [Dro97].

#### ➔ Analyse de la variance

La variance du modèle  $\sigma^2$  n'est généralement pas connue mais nous pouvons en calculer une estimation. Posons :

- SCT : la Somme des Carrés Totaux ;  $SCT = SCE + SCR$  et  $SCR = y^t y$
- SCE : la Somme des Carrés des Ecart ;  $SCE = (y - X\hat{\beta})^t (y - X\hat{\beta})$
- SCR : la Somme des Carrés due à la Régression ;  $SCR = \hat{y}^t \hat{y}$

Nous déduisons les carrés moyens en divisant les sommes de carrés ainsi définies par les degrés de liberté correspondants.

- Ainsi, les carrés moyens CMR dus à la régression sont :  $CMR = \frac{SCR}{p}$
- Et les carrés moyens CME associés aux écarts valent :  $CME = \frac{SCE}{N - p}$
- CME est une estimation non biaisée de la variance expérimentale  $\sigma^2$

Le nombre de degrés de liberté total est  $(N-p) + p = N$ , qui correspond au nombre d'expériences.

On effectue alors le test de Fisher-Snedecor.  $F_{obs}$  est une valeur observée d'une variable  $F$  de Fisher-Snedecor, à  $p$  et  $(N-p)$  degrés de liberté. On calcule le ratio :  $F_{obs} = \frac{CMR}{CME}$

On utilise ensuite le tableau d'analyse de la variance pour réunir ces informations.

Tableau II- 7 : Tableau d'analyse de la variance

Source de variation	d.d.l.	Sommes des carrés	Carrés Moyens	$F_{obs}$	$F_{théo}$
Régression (modèle)	p	SCR	CMR	CMR/CME	$F_{(p;N-p)}$
Résidus	N-p	SCE	CME		
Total	N	SCT			

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant  $\beta_0$ , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée.

La somme des carrés due à la répression est décomposée en deux termes :

$$SCR = \hat{\beta}^t X^t y - N\bar{y}^2 + N\bar{y}^2 = SCR_0 + SCR_{(-0)}$$

où :  $SCR_0 = N\bar{y}^2$  la somme des carrés due au terme constant  $\beta_0$  ; ce terme prend 1ddl  
 $SCR_{(-0)} = \hat{\beta}^t X^t y - N\bar{y}^2$  la somme des carrés due aux autres coefficients ; ce terme prend p-1ddl

Le tableau d'analyse de la variance devient :

Tableau II- 8 : Tableau final d'analyse de la variance

Source de variation	d.d.l.	Sommes des carrés	Carrés Moyens	$F_{obs}$	$F_{théo}$
Régression (modèle)	p-1	$SCR_{(-0)}$	$CMR_{(-0)}$	$CMR_{(-0)}/CME$	$F_{(p;N-p)}$
Résidus	N-p	SCE	CME		
Total	N-1	SCT			

### ➔ Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2$ ajusté)

Le coefficient de détermination  $R^2$  est à la fois la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul et un indice de la qualité de la régression :

$$R^2 = \frac{\hat{y}^t \cdot \hat{y} - \bar{y}^t \cdot \bar{y}}{y^t \cdot y - \bar{y}^t \cdot \bar{y}} \quad (II. 33)$$

Le coefficient  $R^2$  peut s'interpréter comme le quotient de la variance expliquée par la variance des réponses mesurées. D'après cette formule (II. 33), on voit que le rapport  $R^2$  varie entre 0 et 1. Une valeur proche de 1 correspond à un modèle avec un très bon pouvoir prédictif.

Le coefficient de détermination ajusté  $R_a^2$  est défini de façon analogue, comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants :

$$R_a^2 = \frac{\frac{\varepsilon^t \cdot \varepsilon}{\text{ddl}_r}}{\frac{y^t \cdot y - \bar{y}^t \cdot \bar{y}}{\text{ddl}_m}} \quad (\text{II. 34})$$

avec  $\text{ddl}_r$  et  $\text{ddl}_m$  correspondant respectivement au degré de liberté des résidus et au degré de liberté de la somme de carrés des réponses mesurées corrigée de la moyenne ( $p-1$ ).

Le coefficient  $R_a^2$  est tout à fait similaire au  $R^2$ . Ses valeurs s'interprètent de la même manière. Il peut cependant prendre des valeurs négatives si le  $R^2$  est proche de 0.

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours  $R_a^2 \leq R^2$ .

### ➔ Analyse des résidus

Il s'agit d'une représentation graphique des résidus. En fonction de l'allure des graphes obtenus, il est possible de se rendre compte visuellement s'il reste encore de l'information à extraire de l'ensemble des résidus. On regarde ainsi si les résidus semblent être distribués aléatoirement ou non.

### Remarque :

*De nombreux critères de choix de modèle sont présentés dans la littérature portant sur la régression linéaire multiple. Le choix du critère est déterminant lorsqu'il s'agit de comparer des modèles de niveaux différents.*

## II.7.3 DETERMINATION DES MEILLEURS SOUS MODELES

Un sous-modèle est déduit d'un modèle complet polynomial par suppression d'au moins un monôme, exception faite de la composante constante  $\beta_0$ . Pour un modèle complet à  $p$  coefficients, on compte donc  $(p-1)!$  sous-modèles.

Différentes stratégies sont donc possibles en fonction de l'objectif recherché et des moyens de calculs disponibles.

La méthode de simplification « pas à pas » en est une. A chaque pas, en partant du modèle complet, les coefficients d'ajustement sont calculés et classés dans un ordre décroissant de qualité.

Cela permet de déduire les facteurs principaux et les interactions correspondants, et d'éliminer ceux ayant le moins d'influence sur la perte de qualité du modèle initial. Ceux-ci peuvent être considérés comme peu influents vis-à-vis de la réponse puisque leur absence n'affecte que de manière limitée la qualité et l'aspect prédictif de la modélisation [Gou99].

### Remarque :

*De manière générale, il est souhaitable de ne pas réaliser d'analyse de MSR et/ou d'optimisation pour un nombre de facteurs supérieur à 5. L'étude préalable de criblage doit permettre de sélectionner et de rejeter les facteurs non influents.*

## II.8 CONCLUSION DU CHAPITRE II

---

Nous avons présenté dans ce chapitre des éléments bibliographiques essentiels relatifs à la Méthodologie des Plans d'Expériences (MPE). En tout premier lieu, les différents types de variables ont été recensés et présentés. Nous avons aussi donné la définition du domaine d'étude et du domaine d'étude possible soumis soit à des contraintes en position soit à des contraintes en valeurs atteintes. Le deuxième volet de ce chapitre a porté sur un aspect fondamental de la MPE : la modélisation, avec les principales techniques mathématiques utilisées pour exprimer les variations des réponses en fonction des valeurs des facteurs. Les deux principales composantes de la MPE, la technique de criblage et la méthodologie des surfaces de réponses, ont ensuite été décrites.

Les PE constituent avant tout un outil de gestion et d'organisation d'une campagne expérimentale dont le but consiste à apporter des éléments d'information, facilement interprétables. Pour ce faire, la définition des expériences à réaliser doit permettre de construire un modèle d'exploration du domaine expérimental, ce modèle étant l'élément clef de la stratégie. Il existe naturellement plusieurs familles de modèles, en étroite adéquation avec les objectifs des expérimentateurs.

La méthode des PE est constituée d'outils sûrs, pratiques permettant de conduire avec la meilleure efficacité possible une étude où interviennent de nombreux paramètres. Bien utilisée, elle doit conduire par exemple dans des phases d'élaboration de produits à des délais de conception et de production limités, à des coûts moindres, à une augmentation de la précision dans l'obtention des résultats, à une amélioration de la fiabilité. Ces avantages reposent sur le fait que la méthode s'appuie sur des fondements mathématiques rigoureux.

La démarche utilisée pour mener à bien et dans les meilleures conditions toute expérimentation peut être résumée dans un schéma de synthèse (Figure II- 14) qui reprend les trois grandes parties de l'expérimentation [Gou88] [Exp05] :

- le choix d'une méthode d'expérimentation,
- l'analyse des résultats,
- l'acquisition progressive des résultats.

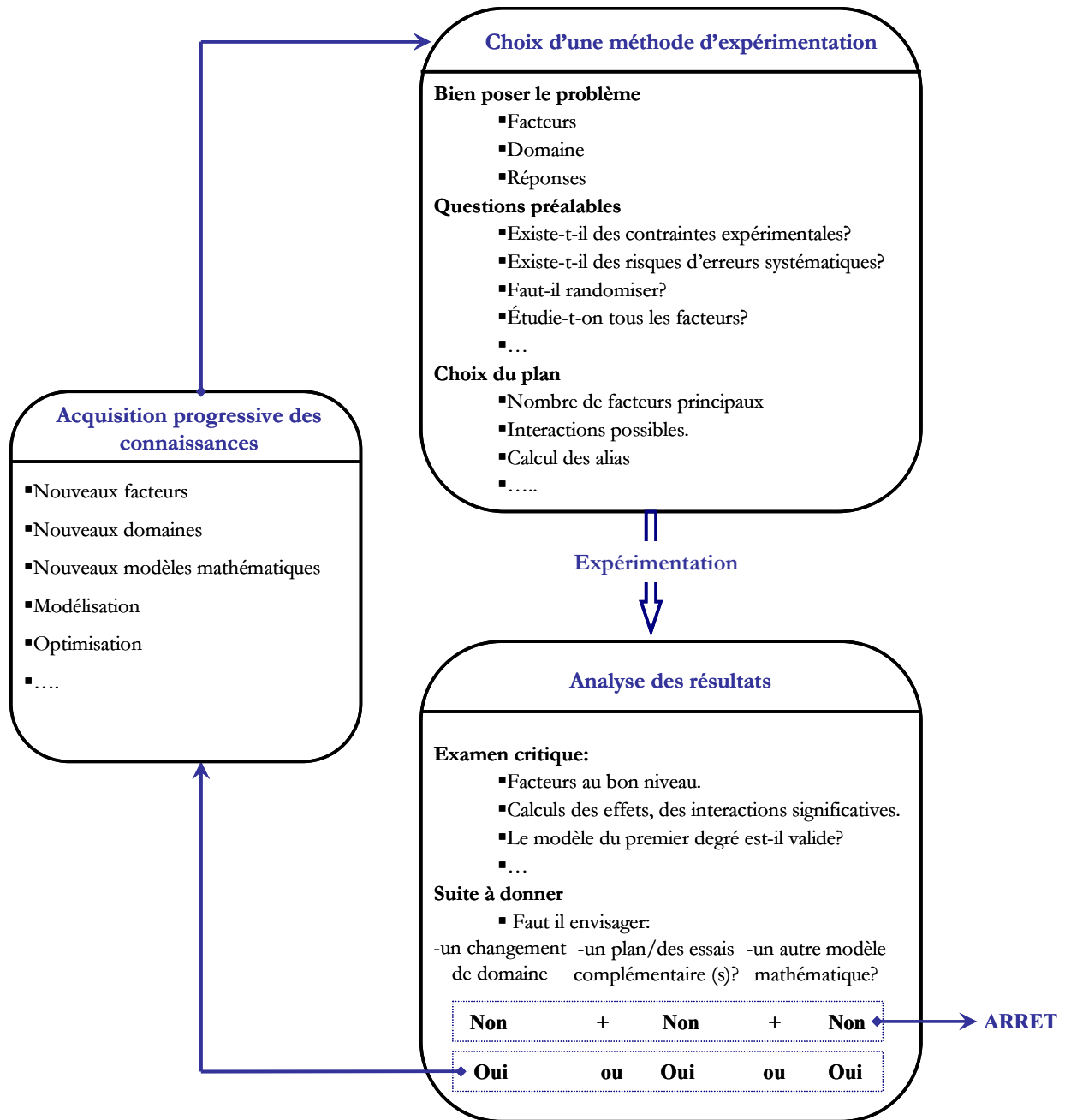


Figure II- 14 : Schéma général de conduite d'une étude selon la méthodologie de l'expérimentique [Gou88 ]

# Chapitre III

## Influence des débits et pressions sur la puissance maximale d'une PàC



# Chapitre III

---

## Influence des débits et pressions sur la puissance maximale d'une PàC

### III.1 INTRODUCTION

---

Les générateurs piles à combustibles (PàC), comme nous avons pu le voir au chapitre I, ont des performances qui dépendent fortement des conditions de fonctionnement liées à l'environnement dans lequel ils se trouvent. De plus, le pilotage de ces systèmes demeure délicat en raison du grand nombre de paramètres physiques mis en jeu. De ce fait, il n'est pas simple d'établir des relations entre les causes susceptibles d'avoir de l'influence sur le système (facteurs) et les effets mesurables (réponses), ni de découvrir s'il existe des interactions entre les facteurs.

Dans ce contexte, la théorie des plans d'expériences permet d'atteindre une meilleure connaissance du comportement du système PàC, face aux différents facteurs qui sont susceptibles de le modifier et cela, par un minimum d'essais et avec un maximum de précision.

Nous présentons dans ce chapitre, en guise de première application de la méthodologie décrite dans le chapitre précédent à la PàC, un premier plan d'expériences destiné à étudier l'influence des débits et des pressions des gaz réactifs, hydrogène et air, sur la puissance et le rendement maximaux d'une pile PEM utilisée en mode régulation de pression.

#### III.1.1 PRESENTATION DE LA PILE

Les études présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur une pile PEM, de puissance nominale 500W, fournie par le constructeur allemand ZSW. Cette pile est équipée de 20 cellules de 100cm<sup>2</sup>, à membranes Gore (Gore MESGA Primea, série 5510). Le stack fonctionne à pression atmosphérique avec des surpressions dans les compartiments anode et cathode autorisées jusqu'à 500mbar. La pile est alimentée en hydrogène sec et en air humidifié (Tableau III- 1).

Tableau III- 1 : Principales caractéristiques de la pile étudiée

Type	Pile PEM
Puissance nominale de sortie	500W
Plage de puissance	0 à 800W
Courant nominal	50A
Nombre de cellules	20
Surface active par cellule	100cm <sup>2</sup>
Température de fonctionnement	20 à 65°C
Température nominale	55°C
Plage de pression	Max. 1,5bar <sub>absolu</sub> (0.5bar <sub>relatif</sub> )
Alimentation cathode	Air humide (température nominale de rosée de 45°C)
Alimentation anode	Hydrogène pur (sec)
Refroidissement	Eau déminéralisée

### III.1.2 DESCRIPTION SIMPLIFIEE DES CIRCUITS HYDROGENE ET AIR DU BANC DE TEST

Le banc de test pour PàC 1kW type PEM a été entièrement conçu et réalisé par le Laboratoire de recherche en Electronique Electrotechnique et Systèmes (L2ES) et l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS). Des éléments d'information détaillée du banc d'essai et de ses possibilités peuvent être trouvés dans un certain nombre de rapports et de communications, parmi lesquels : [Har01] [His05]. Nous nous contenterons ici d'une description relativement succincte des circuits hydrogène et air, qui nous intéressent au premier chef dans l'étude de l'impact des débits et pressions des réactifs sur la puissance et le rendement de la pile.

L'hydrogène est détendu et régulé en débit en amont de la pile, à la sortie du circuit de distribution de la plateforme. La pression et la température sont alors mesurées au plus proche avant son admission dans le stack. A la sortie de pile, la température et la pression sont à nouveau mesurées. Une vanne de contre-pression située en aval de la pile (déverseur) permet la régulation de la pression mesurée en amont du stack. Enfin, le débit de sortie est mesuré après le passage du gaz dans un condenseur refroidi avec de l'eau de ville.

Le synoptique du circuit de gestion de l'air est assez similaire à celui de l'hydrogène, sauf en ce qui concerne le système d'humidification et de contrôle de l'hygrométrie (Figure III- 1). Dans le cas où de l'air sec est utilisé, le circuit côté cathode est identique à celui de l'hydrogène.

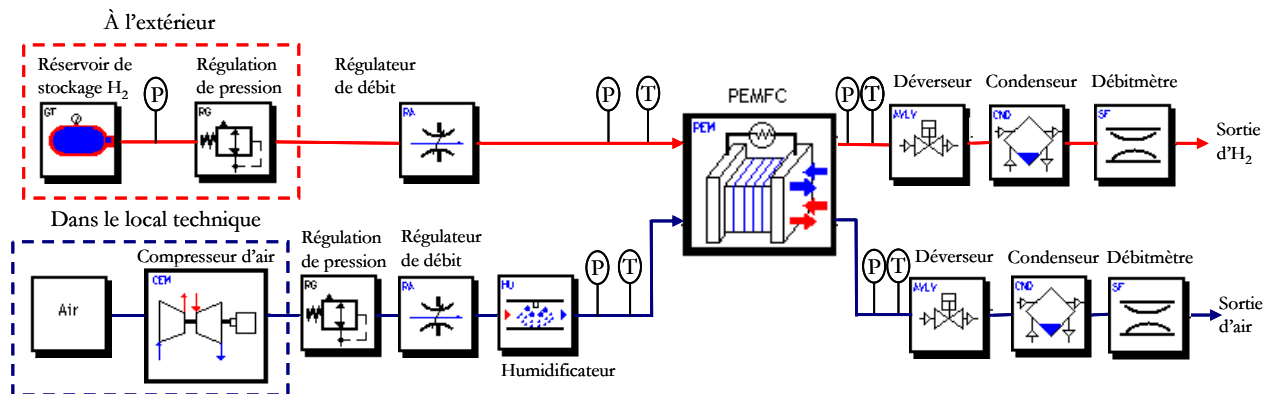


Figure III- 1: Schéma simplifié du banc de test 1kW

## III.2 PLAN FACTORIEL COMPLET

---

Nous rappelons que l'étude d'un plan factoriel complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Autrement dit, toutes les combinaisons de toutes les modalités des différents facteurs sont examinées. Le principal inconvénient d'une telle étude réside dans le nombre d'expériences, vite dissuasif lorsque le nombre de facteurs devient important. Cependant, son grand avantage est qu'aucun facteur n'introduit de biais dans le calcul des effets des autres facteurs.

### III.2.1 ETAPE A : DEFINITION DES REPONSES CARACTERISANT LES OBJECTIFS

On souhaite mesurer l'influence des facteurs suivants :

A :  $P_{H_2}$ , pression de l'hydrogène mesurée en amont du stack,

B :  $P_{air}$ , pression de l'air mesurée en amont de la pile,

C :  $D_{H_2}$ , débit massique d'hydrogène mesuré en amont,

D :  $D_{air}$ , débit massique d'air mesuré en amont,

d'une part sur la puissance électrique maximale délivrée par la pile, et d'autre part sur le rendement électrique de la pile pour cette puissance.

#### → La puissance électrique

Pour chaque conversion d'énergie, il est nécessaire de quantifier l'énergie apportée à un système et l'énergie fournie par ce dernier. Dans le cas de la PàC, l'énergie apportée peut être considérée, pour simplifier, comme étant l'énergie chimique contenue dans le gaz hydrogène entrant dans la pile (dans ce cas, l'énergie apportée lors du pré conditionnement des gaz réactifs ou pour le circuit de maintien en température de la pile n'est, par exemple, pas pris en compte). L'énergie fournie par la pile est la somme des énergies thermique et électrique délivrées. L'énergie électrique est facile à quantifier. Le produit du courant de pile ( $I_{stack}$ ) par la tension mesurée aux bornes du stack ( $U_{stack}$ ) permet en effet de calculer la puissance électrique ( $P_{el}$ ).

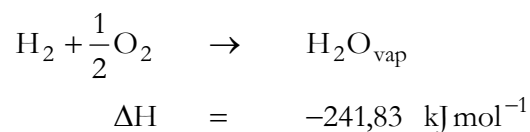
$$P_{el} = U_{stack} \times I_{stack} \quad (III. 1)$$

#### → Le rendement

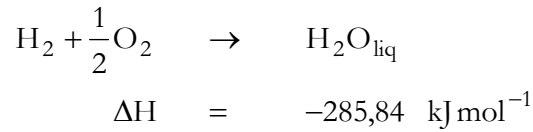
Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme suit :

$$\eta = \frac{\text{énergie récupérée}}{\text{énergie fournie}} \quad (III. 2)$$

Pour un processus chimique comme la PàC, il est relativement difficile de quantifier l'énergie fournie sous la forme de réactants chimiques. Le repère généralement utilisé est l'énergie libérée lors de la combustion des réactants. Cette énergie est appelée enthalpie (H). Elle dépend de l'état des réactants avant et après la réaction. Pour la combustion de l'hydrogène créant de l'eau, on considère deux possibilités. La première est la création d'eau sous forme de vapeur :



Si l'eau est condensée après la combustion, la valeur de la variation d'enthalpie change :



La différence entre les deux valeurs correspond à l'enthalpie d'évaporation de l'eau, ou chaleur latente. Le rendement électrique de la pile est quant à lui déterminé à l'aide de l'équation suivante [Fue03] :

$$\eta_{\text{el}} = \frac{U_{\text{stack}} \times I_{\text{stack}}}{\frac{V_{\text{splm,H}_2}}{1000 \times 60} \times \frac{p}{R \times T_{273}} \times \Delta H^{\circ f}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} \quad (\text{III. 3})$$

avec :

- $p$  la pression (en Pa),  $p = 101325 \text{ Pa}$ ;
- $R$  la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette constante est le produit du nombre d'Avogadro et de la constante de Boltzmann ;
- $T$  la température absolue (en Kelvin)
- $V_{\text{H}_2,\text{in}}$  le débit massique d'hydrogène en  $\text{Nl/min}$ .
- $\Delta H^{\circ f}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 241.83 \times 10^3 \text{ J/mol}$  (aux conditions normales : température de 298K et pression d'1 atm.).

### III.2.2 ETAPE B : CHOIX DES FACTEURS ET DU DOMAINE EXPERIMENTAL

La détermination du domaine d'étude est étroitement liée aux connaissances initiales détenues sur le phénomène physique étudié mais également aux objectifs visés par l'expérimentation. Le choix du domaine d'étude est également contraint par des combinaisons de niveaux impossibles. De plus, il faut veiller à minimiser le coût de l'étude, exprimé en nombre d'essais.

Nous définissons le domaine d'étude et de validité de l'expérience menée en considérant les limites possibles pour la variation des facteurs, sur le banc et au niveau de la PàC. Pour cela, nous nous sommes référés à la documentation technique de la pile utilisée (Tableau III- 2). Nous rappelons dès maintenant que les résultats de l'étude ne seront valables que sur le domaine de variation des facteurs considérés. Celui-ci est le suivant :

Tableau III- 2 : Domaine de variation des facteurs ou domaine d'étude

Facteurs	Mini	Maxi
A : Pression d'hydrogène	-1 : 1.3bar	+1 : 1.4 bar
B : Pression d'air	-1 : 1.3bar	+1 : 1.4 bar
C : Débit d'hydrogène	-1 : 5.5 $\text{Nl/min}$	+1 : 8.5 $\text{Nl/min}$
D : Débit d'air	-1 : 26.3 $\text{Nl/min}$	+1 : 39.6 $\text{Nl/min}$

On a choisi ici les limites de ce domaine de telle sorte qu'il soit le plus large possible, tout en espérant que le fonctionnement du système demeure relativement homogène dans ce domaine. Le choix consistant à prendre deux niveaux d'étude pour chaque facteur sous-entend

bien sûr que l'on suppose une linéarité ou au moins une monotonie de l'évolution de la réponse entre ces deux niveaux. Les niveaux bas et haut sont l'objet de compromis entre deux risques :

- Si les niveaux sont trop proches l'un de l'autre, on risque de ne pas mettre en évidence l'effet des facteurs. Ici, le domaine expérimental lié à la pression est restreint à cause de la plage de variation limitée spécifiée par la fiche technique de la pile.
- Si les niveaux sont trop éloignés les uns des autres, l'hypothèse de linéarité est moins réaliste et on risque en plus d'aboutir à des combinaisons entre facteurs irréalisables dans la pratique. Le choix des niveaux de débits d'air et d'hydrogène est également conditionné par la pression maximale à respecter au niveau des surfaces de membranes. De plus, en mode ouvert (c'est-à-dire sans l'utilisation des vannes de contre-pression en aval de la pile), la présence d'un débit de gaz fixé en amont de la pile se traduit par une élévation de la pression en entrée de stack, du fait des pertes de charge dans et en aval de la pile. Pour le débit considéré, seuls des niveaux de pressions supérieurs à ce minimum atteint en mode ouvert peuvent être contrôlés au moyen du déverseur.

### III.2.3 ETAPE C : DEROULEMENT DES EXPERIENCES

Les facteurs principaux considérés dans ce plan d'expériences sont donc :

- A, la pression d'hydrogène ( $P_{H_2}$ )
- B, la pression d'air ( $P_{air}$ )
- C, le débit d'hydrogène ( $D_{H_2}$ )
- D, le débit d'air ( $D_{air}$ )

Les facteurs fixés ou régulés dans ce plan d'expérience, sont :

- la température de la pile qui vaut 40°C (température mesurée et régulée en sortie de pile sur le circuit d'eau)
- l'hygrométrie relative en entrée de pile qui a été fixée à 75% côté air ; (pas d'humidification côté hydrogène)
- la température dite de rosée de l'air à 25°C en amont du stack
- la tension minimale de cellule avec un seuil à 380mV, donné par le constructeur. Lorsqu'une tension de cellule passe en dessous de ce seuil, on cesse de faire délivrer du courant à la pile.

Dans chacun des essais du plan d'expériences, les pressions d'entrées hydrogène et air sont asservies au fur et à mesure que le courant augmente par incréments de 5 ou 2A. Ainsi, la puissance électrique délivrée par la pile croît et la tension de pile chute petit à petit. Quand une cellule atteint le seuil de 380 mV, la puissance maximale atteinte au cours de l'essai est relevée et fait figure de réponse. Il est à noter que la puissance électrique maximale peut être obtenue pour des valeurs de courants différentes.

Dans les essais, nous avons recours au mode régulation de pression. Des débits de gaz côtés hydrogène et air sont alors fixés à l'aide des régulateurs de débit massique qui permettent de maîtriser le débit de gaz dans la pile à partir d'une consigne générée par le programme de gestion du processus (développé sous Labview). Les consignes de débits de gaz sont calculées par le programme à partir des relations liant ces débits de fluides gazeux au courant de pile (en tenant compte des coefficients de surstoéchiométrie). Quant à la régulation des pressions mesurées en amont du stack, elle est assurée par les déverseurs qui sont associés sur le banc à des systèmes de régulation type PID.

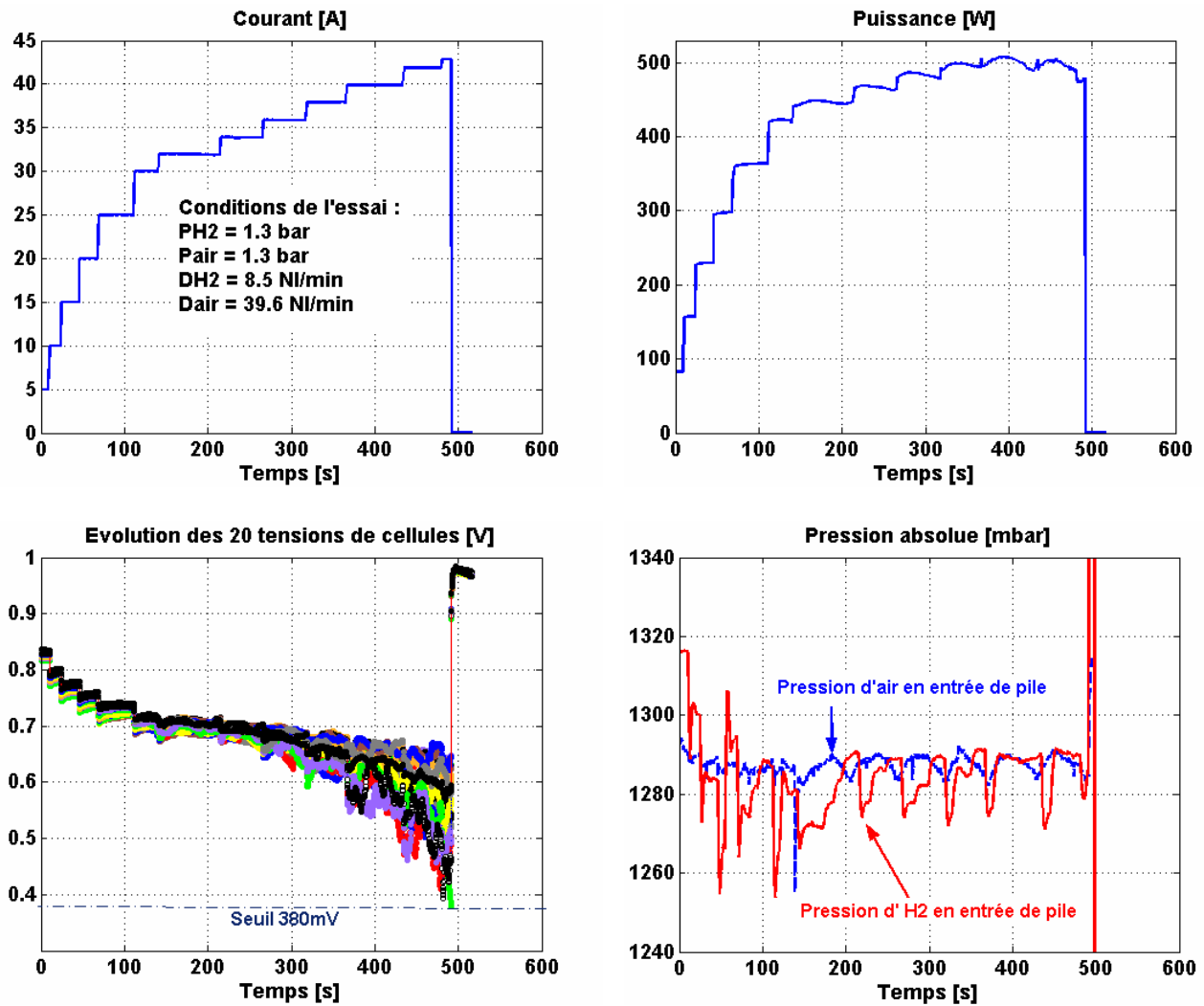


Figure III- 2 : Evolution des différents paramètres au cours de l'essai

Le dispositif expérimental adopté ici est le dispositif complètement aléatoire (ou Randomisation), qui consiste à réaliser les différents essais dans un ordre quelconque.

#### III.2.4 ETAPE D : PROPOSITION D'UN MODELE

La construction d'un plan complet est plutôt simple. Il suffit de faire varier le premier facteur sur tous ses niveaux pendant que le second reste à un, et de recopier le bloc obtenu sur tous les niveaux du second facteur. On obtient ainsi un second bloc que l'on recopie sur tous les niveaux du troisième facteur et ainsi de suite. Nous récapitulons dans le tableau ci-dessous les seize essais ( $16 = 2^4$ ) du plan complet, si on s'intéresse à la puissance électrique maximale délivrée par la pile.

Tableau III- 3 : Plan factoriel complet 2<sup>4</sup>

N	D <sub>air</sub>	D <sub>H2</sub>	P <sub>air</sub>	P <sub>H2</sub>	Réponse	P <sub>el,max</sub>	P <sub>el,max</sub>	A×P <sub>el,max</sub>	B×P <sub>el,max</sub>	C×P <sub>el,max</sub>	D×P <sub>el,max</sub>
	D	C	B	A	P <sub>el,max</sub>						
1	-1	-1	-1	-1	P <sub>el,max 1</sub>	317,5	-317,5	-317,5	-317,5	-317,5	-317,5
2	-1	-1	-1	1	P <sub>el,max 2</sub>	336	336	-336	-336	-336	-336
3	-1	-1	1	-1	P <sub>el,max 3</sub>	290	-290	290	-290	-290	-290
4	-1	-1	1	1	P <sub>el,max 4</sub>	335	335	335	-335	-335	-335
5	-1	1	-1	-1	P <sub>el,max 5</sub>	338	-338	-338	338	338	-338
6	-1	1	-1	1	P <sub>el,max 6</sub>	340	340	-340	340	340	-340
7	-1	1	1	-1	P <sub>el,max 7</sub>	327	-327	327	327	327	-327
8	-1	1	1	1	P <sub>el,max 8</sub>	322	322	322	322	322	-322
9	1	-1	-1	-1	P <sub>el,max 9</sub>	425	-425	-425	-425	-425	425
10	1	-1	-1	1	P <sub>el,max 10</sub>	445	445	-445	-445	-445	445
11	1	-1	1	-1	P <sub>el,max 11</sub>	446	-446	446	-446	-446	446
12	1	-1	1	1	P <sub>el,max 12</sub>	435	435	435	-435	-435	435
13	1	1	-1	-1	P <sub>el,max 13</sub>	500	-500	-500	500	500	500
14	1	1	-1	1	P <sub>el,max 14</sub>	505	505	-505	505	505	505
15	1	1	1	-1	P <sub>el,max 15</sub>	480	-480	480	480	480	480
16	1	1	1	1	P <sub>el,max 16</sub>	515	515	515	515	515	515
Moyenne						397,281	6,844	-3,531	18,594	71,594	71,594

#### III.2.4.1 Analyse graphique des résultats

La méthode de Yates a été utilisée ici pour le calcul des effets [Pil97]. L'originalité de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de trouver directement les formules générales des effets moyens. Les effets moyens se calculent de la façon suivante : on effectue pour tous les essais la somme des réponses affectées du signe du facteur correspondant à chaque essai (colonne A×Y par exemple). Le total est divisé par le nombre d'essais et affiché dans la ligne Moyenne. La méthode de Yates correspond à une notation très pratique qui n'est applicable que dans le cas où les facteurs étudiés ont deux niveaux.

##### Remarque

Dans le cas d'un facteur  $x$  à deux niveaux, il est inutile de calculer les deux effets moyens d'un facteur car si l'effet du facteur au niveau  $-1$   $E_{x(-1)}$  est connu, l'effet du facteur au niveau  $+1$   $E_{x(+1)}$  peut être déduit par la relation :

$$E_{x(-1)} = -E_{x(+1)} \quad (\text{III. 4})$$

Ainsi, dans notre cas, nous avons :

➔ pour les effets liés à la puissance prise en tant que réponse :

Facteur	PH <sub>2</sub>	Pair	DH <sub>2</sub>	Dair
Niveau -1	-6.844 W	3.531 W	-18.594 W	-71.594 W
Niveau 1	6.844 W	-3.531 W	18.594 W	71.594 W

➔ pour les effets liés au rendement :

Facteur	PH <sub>2</sub>	Pair	DH <sub>2</sub>	Dair
Niveau -1	-0.619	0.256	5.519	-5.744
Niveau 1	0.619	-0.256	-5.519	5.744

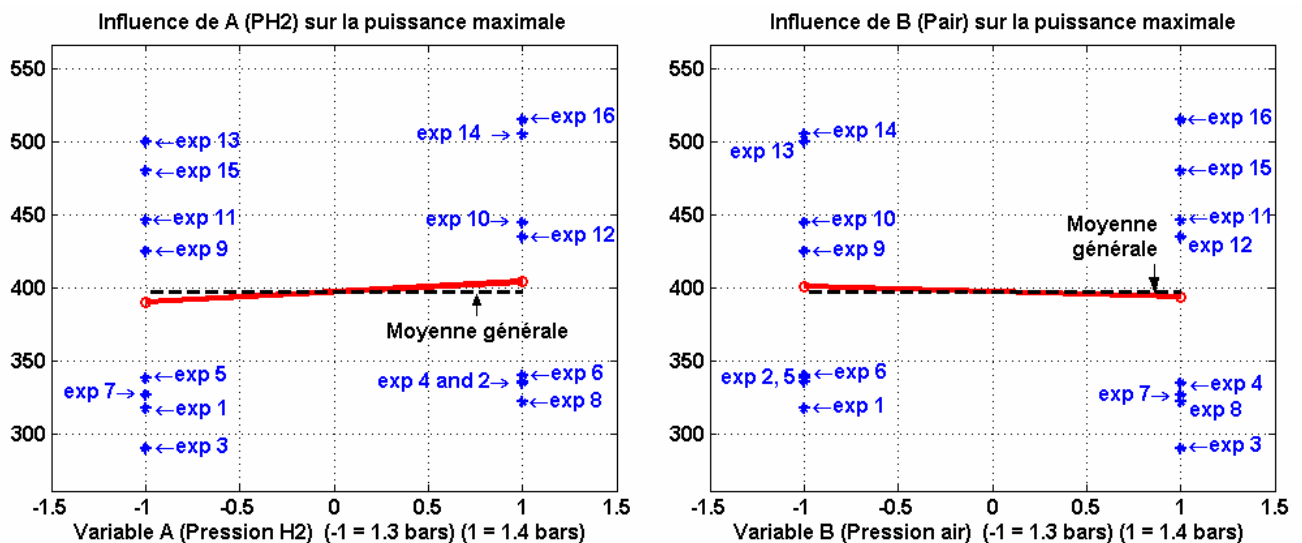
Nous pouvons remarquer l'importance des effets des facteurs débit d'air et débit d'hydrogène sur la puissance de sortie et sur le rendement de la pile.

#### a) Etude de l'influence des paramètres sur la puissance délivrée par la pile :

Une communication des résultats sous forme graphique et visuelle favorise les échanges et facilite souvent l'interprétation des informations obtenues. Il existe différents types de graphiques permettant d'illustrer les effets moyens des facteurs. Les plus courants sont les tracés des effets moyens et le diagramme de Pareto.

##### ➔ Tracé des effets moyens des facteurs

Afin de comparer les impacts des différents facteurs sur la puissance maximale délivrée par la pile, nous représentons les effets des facteurs sous forme de graphes des effets moyens (cf. II.6.1.4). Il est alors immédiatement possible de constater que des changements réalisés entre les niveaux bas et haut affectent de manière plus ou moins importante la variation de la réponse suivant les facteurs considérés.





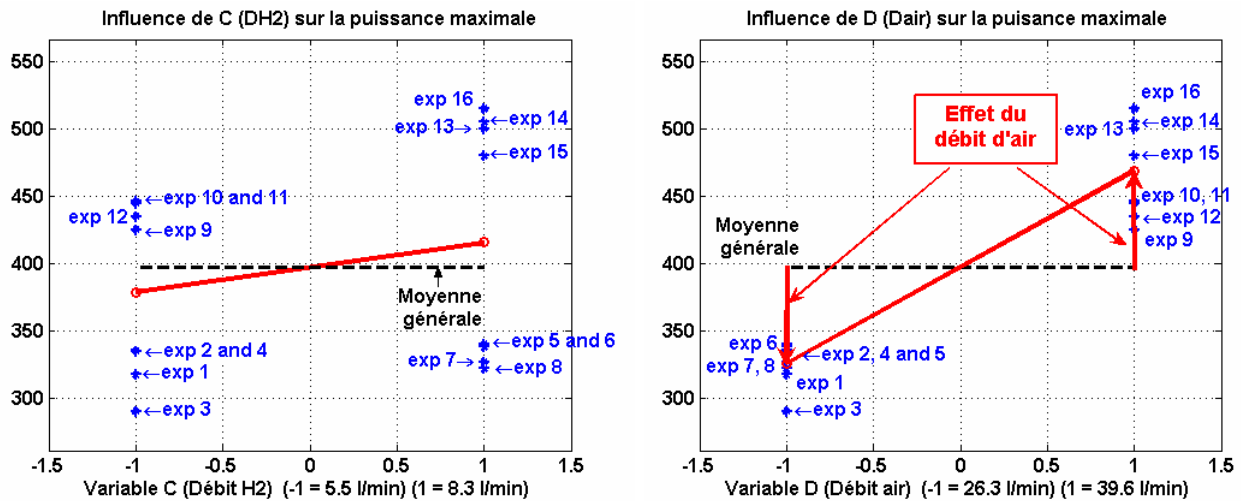
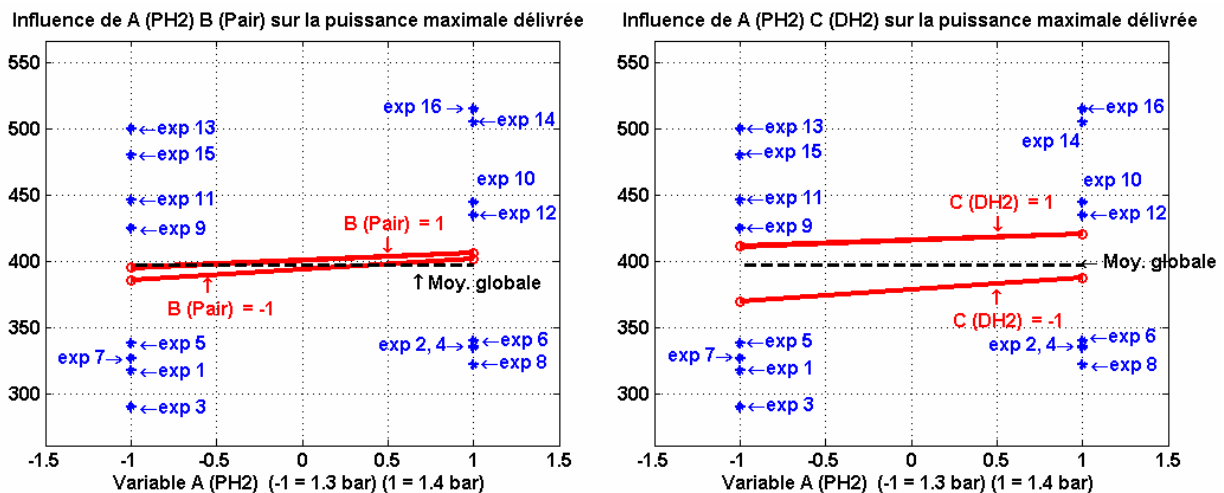


Figure III- 3 : Graphes des effets moyens pour les quatre facteurs étudiés

Pour interpréter les résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. L'effet moyen d'un facteur est en effet défini par la variation observée ou modélisée de la réponse caractérisant le phénomène à étudier, entre deux états distincts correspondant aux modalités du facteur. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grande, plus le poids du facteur est important (Figure III- 3). Pour la réponse traduisant la puissance électrique maximale délivrée par la pile, le tracé des effets moyens (Figure III- 3) fait ressortir immédiatement les facteurs importants : la variable Dair liée au débit d'air a le plus grand effet (positif quand le débit augmente) sur la variation de la puissance maximale. Le débit d'hydrogène ( $DH_2$ ), la pression d'air ( $Pair$ ) et la pression d'hydrogène ( $PH_2$ ) apparaissent comme des facteurs ayant une action beaucoup moins importante sur la réponse.

### → Représentation des couplages entre les effets des facteurs

Les interactions sont appelées des couplages lorsqu'elles ne concernent que l'étude de l'effet d'un facteur en fonction des modalités d'un second et seul autre facteur. D'un point de vue mathématique, il s'agit d'une interaction du premier ordre. Comme pour les effets, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe afin de faciliter l'interprétation des résultats du plan d'expériences (Figure III- 5).



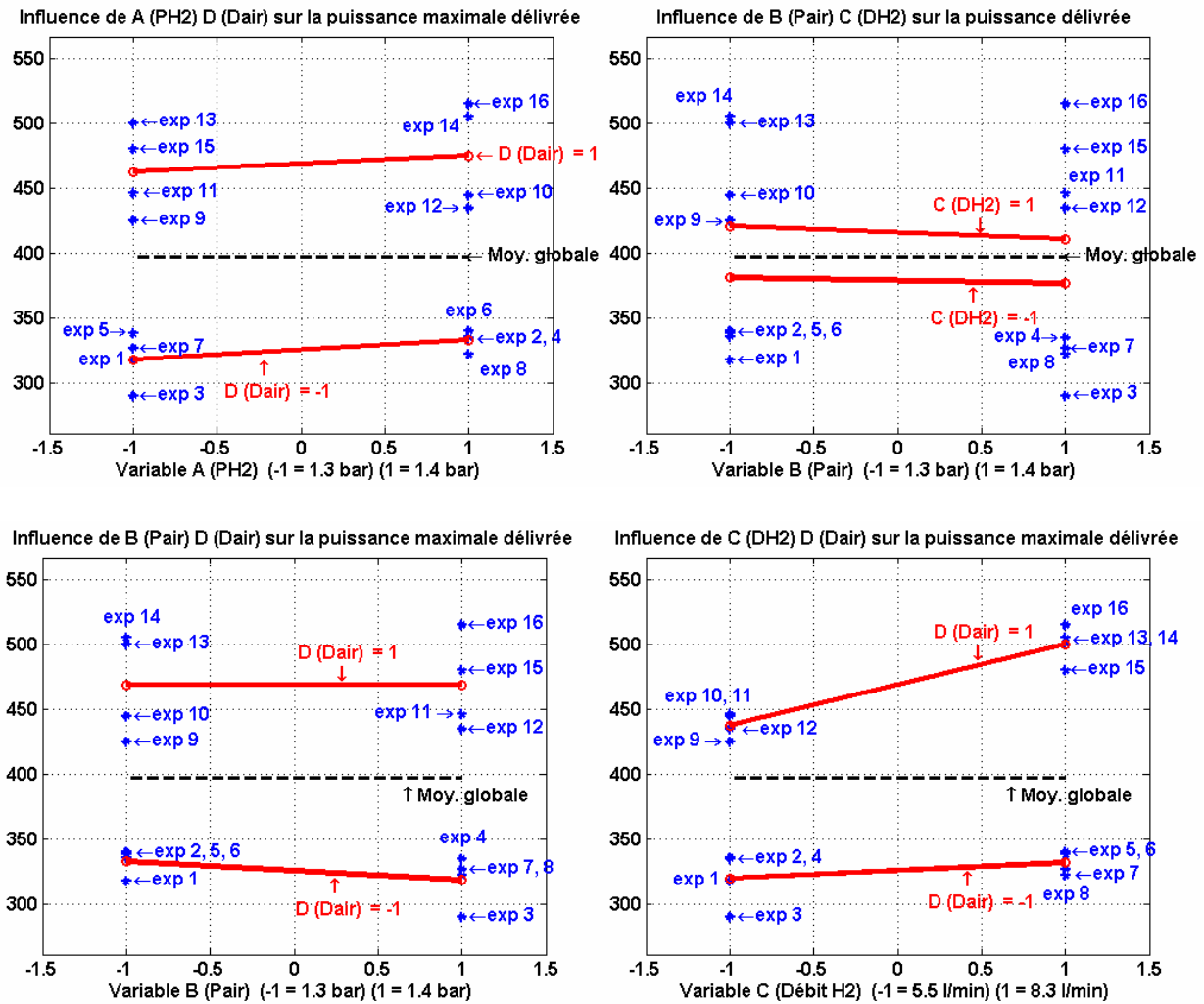


Figure III- 4 : Graphes des interactions de premier ordre entre les quatre facteurs étudiés

**Remarque :** La représentation adoptée pour les graphes des interactions est identique à celle adoptée dans [Pil97, 2<sup>ème</sup> tirage 1999, p48]

Calculer l'interaction consiste à calculer la modification apportée à la réponse (ici la puissance maximale délivrée) du fait de la configuration particulière entre deux facteurs A et B par exemple (cf : II.6.1.4). Il existe 4 interactions possibles résultant des configurations suivantes :

Tableau III- 4 : Configurations possibles des interactions

		B	
		-1	+1
A	-1	$I_{A(-1)B(-1)}$	$I_{A(-1)B(+1)}$
	+1	$I_{A(+1)B(-1)}$	$I_{A(+1)B(+1)}$

Sur chacun des graphes, la présence d'une interaction est décelée lorsque les deux droites ( $[I_{A(-1)B(-1)} \ I_{A(+1)B(-1)}]$  et  $[I_{A(-1)B(+1)} \ I_{A(+1)B(+1)}]$ ) ne sont pas parallèles. Ici, les interactions sont relativement peu prononcées. Une faible interaction entre le facteur débit d'hydrogène (DH<sub>2</sub>) et le facteur débit d'air (Dair) peut éventuellement être distinguée : plus le débit d'air est important, plus le débit d'hydrogène permet d'augmenter la puissance maximale délivrée par la pile.

### → Diagramme de Pareto

En présence d'un nombre important de facteurs à deux modalités, la construction du diagramme de Pareto peut offrir une alternative intéressante au tracé des effets moyens des facteurs. Il est en effet possible de décomposer la variation d'une réponse à partir des contributions apportées par chacun des facteurs dans un modèle. L'écriture polynomiale du type (III. 5) facilite la définition des contributions d'un facteur  $j$  à partir de la relation suivante :

$$CTR_j = \frac{\beta_j^2}{\sum_{j=1}^k \beta_j^2} \quad (III. 5)$$

Les contributions des facteurs sont alors ordonnées par ordre croissant puis représentées sous forme d'un diagramme en bâtons associé à une représentation cumulative.

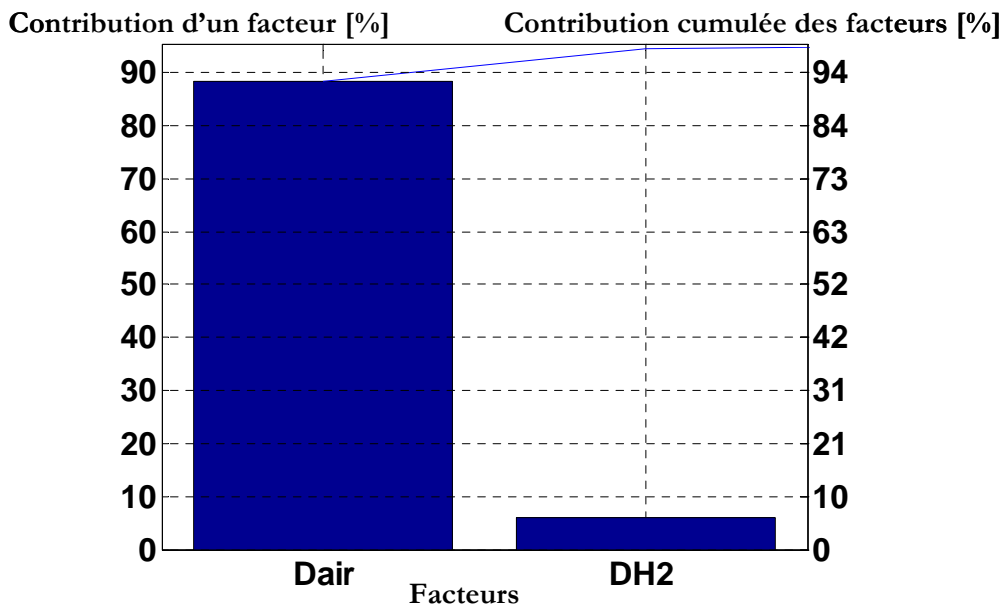


Figure III- 5 : Diagramme de Pareto des quatre facteurs et fonction cumulée des contributions.

Le diagramme de Pareto est complémentaire au tracé des effets moyens. Il permet de déterminer les facteurs influents par ordre de contribution décroissante. La construction et la lecture du diagramme de Pareto relatif à l'obtention d'une puissance maximale (Figure III- 8) mettent en évidence la prédominance du rôle du facteur débit d'air (Dair) qui apparaît le premier avec un bâton plus grand que les autres. Il est également possible de tracer la fonction cumulée des contributions des différents facteurs. Ainsi, nous pouvons voir qu'à eux seuls les deux facteurs Dair et DH<sub>2</sub> expliquent plus de 90% de la variation de la réponse. Les contributions des facteurs pression d'air (Pair) et pression d'hydrogène (PH<sub>2</sub>) sont dissimulées vue la petitesse de leurs valeurs, respectivement égales à 0.21% et 0.8%.

### b) Etude de l'influence des paramètres sur le rendement électrique de la pile :

L'étude de l'influence des paramètres sélectionnés sur le rendement de la pile permet de déterminer la combinaison des facteurs qui permettraient d'améliorer le rendement du système

PàC. Le rendement étudié correspond à celui décrit par la relation (III. 3). Dans chacun des 16 essais, la valeur du rendement est déterminée à partir du point de courant pour lequel la puissance maximale a été atteinte.

### → Tracé des effets moyens des facteurs

Un des objectifs incontestables des plans d'expériences est de permettre une restitution de l'expérimentation réalisée sous une forme facilement interprétable par l'utilisateur.

Comme pour la réponse traduisant la puissance maximale délivrée par la pile, le tracé des effets moyens (Figure III- 4) du rendement électrique fait ressortir immédiatement les facteurs importants, à savoir, le débit d'air ( $D_{air}$ ) et le débit d'hydrogène ( $DH_2$ ). Une augmentation du débit d'air, de 26.3 l/min à 39.6 l/min, permet d'obtenir un meilleur rendement de la pile, (augmentation de près de 10%) mais la consommation des auxiliaires assurant la compression de l'air n'est pas prise en compte dans la relation choisie ici pour exprimer le rendement, tandis qu'une augmentation du débit d'hydrogène fait baisser le rendement étudié. Les variables pression d'air ( $P_{air}$ ) et pression d'hydrogène ( $PH_2$ ) apparaissent comme des facteurs ayant une action beaucoup moins importante sur la réponse.

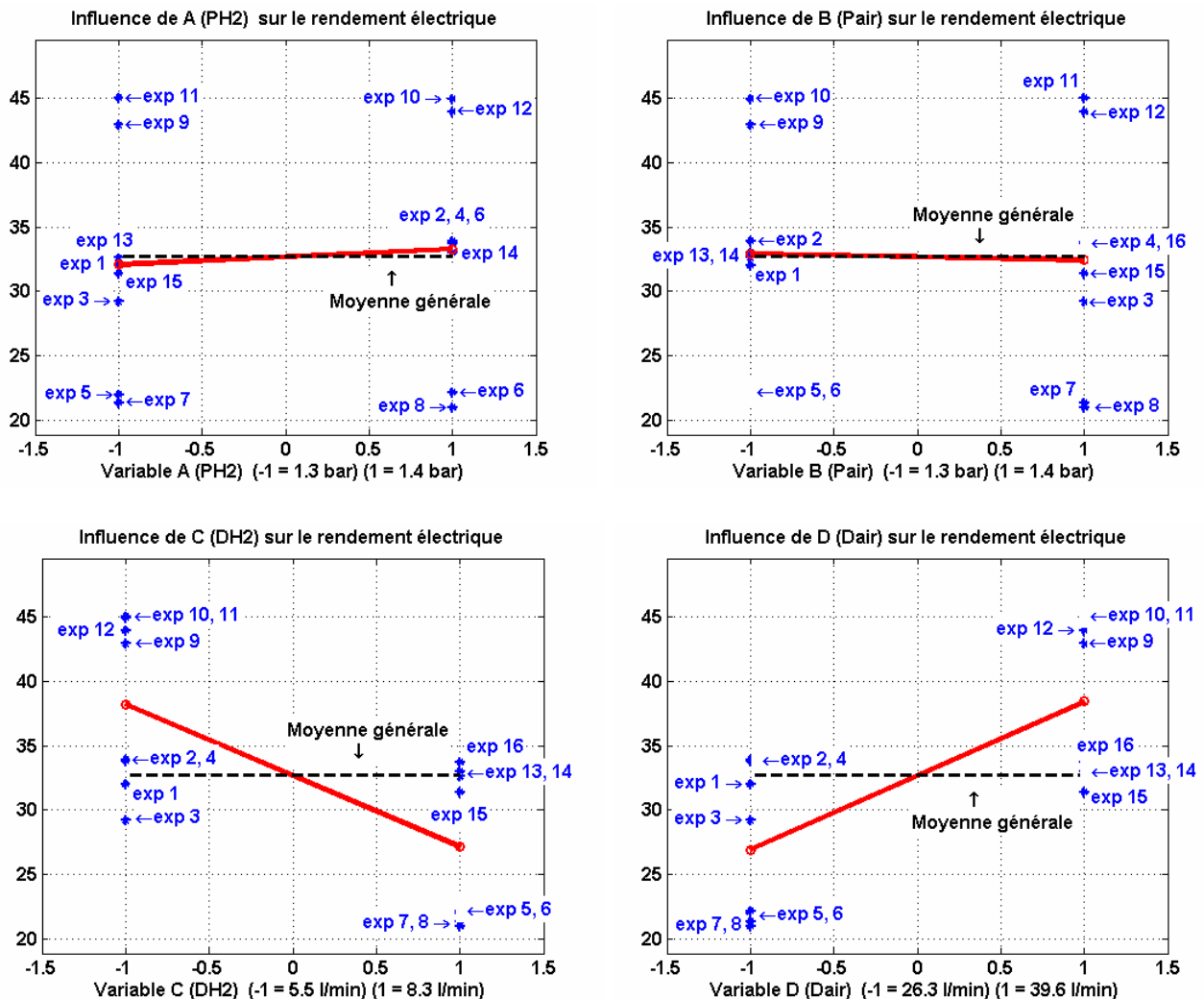


Figure III- 6 : Graphes des effets moyens pour les quatre facteurs étudiés

→ Représentation des couplages entre les effets des facteurs

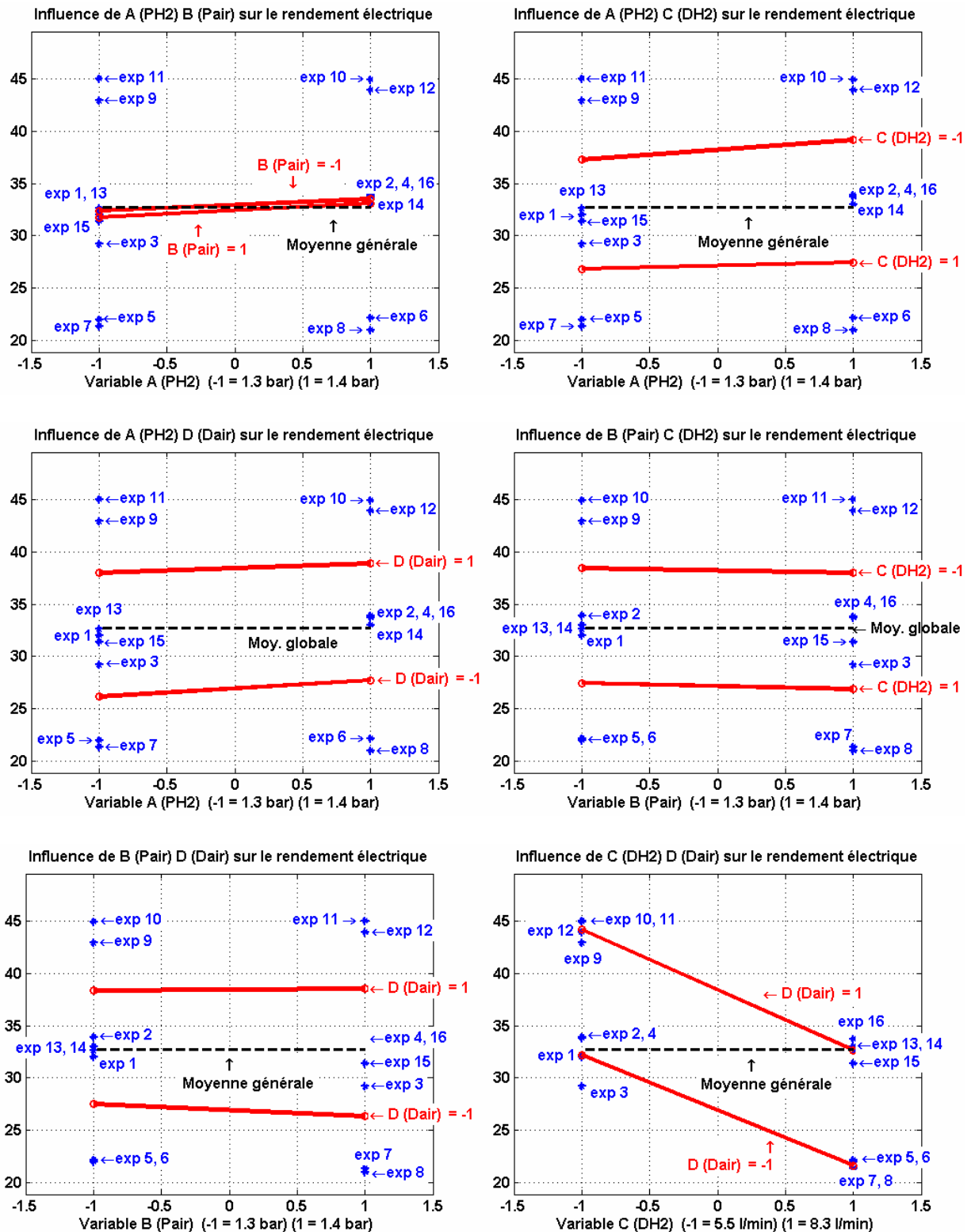


Figure III- 7 : Graphes des interactions de premier degré entre les quatre facteurs étudiés

Aucune interaction importante n'a d'influence sur le rendement électrique de la pile.

### → Diagramme de Pareto

Comme dans le cas de l'étude réalisée pour la puissance maximale, les contributions des différents facteurs sont ordonnées par ordre croissant puis représentées sous forme de diagramme en bâtons. C'est ainsi que les facteurs débits d'air et d'hydrogène ( $D_{air}$  et  $DH_2$ ) apparaissent comme étant les facteurs à contrôler pour améliorer les performances de notre système pile à combustible (Figure III- 8). Les pressions côtés anode et cathode n'ont pas d'impact sensible sur le rendement de la pile étudiée, du moins dans le domaine d'étude considéré et pour les 16 points de courant correspondant aux puissances maximales atteintes.

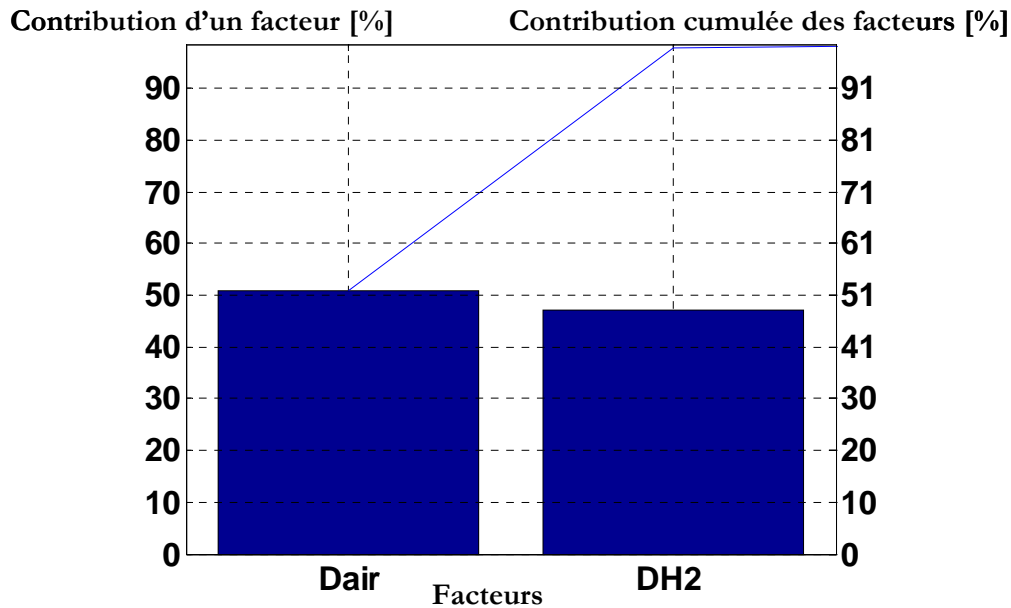


Figure III- 8 : Diagramme de Pareto et fonction cumulée des contributions

#### III.2.4.2 Analyse de la variance des résultats

L'analyse de variance (*ANOVA*) permet maintenant de comparer les variances des valeurs cumulées relatives au modèle avec celles des résidus. Cette analyse constitue un test statistique (Test de Fisher-Snedecor) et elle fournit les réponses aux deux questions suivantes :

- Le modèle nous apporte-t-il quelque chose ? La régression est-elle significative ? Explique-t-elle en grande partie les variations observées sur la réponse ?
- Le modèle représente-t-il bien le phénomène ? Si oui, le modèle introduit un biais acceptable. Sinon, il convient de chercher un autre modèle.

#### c) *L'ANOVA appliquée à la puissance maximale délivrée par la pile :*

L'analyse de variance se fait selon un modèle sous-jacent (chapitre II équation (II- 3)) qui exprime la réponse comme somme de différents effets. L'influence de chaque effet de facteur et de chaque interaction entre facteurs peut être testée de manière absolue sur les variations de la réponse étudiée.

Tableau III- 5 : L'analyse de la variance appliquée à la puissance maximale

Source de variation	ddl.	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
PH <sub>2</sub>	1	749.4	0.8	749.4	2.99	0.144
Pair	1	199.5	0.21	199.5	0.8	0.413
DH <sub>2</sub>	1	5531.6	6	5531.6	22.1	0.005
Dair	1	82010	88.5	82010	327	0
PH <sub>2</sub> × Pair	1	21.4	2e-3	21.4	0.09	0.781
PH <sub>2</sub> × DH <sub>2</sub>	1	78.8	5e-3	78.8	0.31	0.599
PH <sub>2</sub> × Dair	1	8.3	≈0	8.3	0.03	0.863
Pair × DH <sub>2</sub>	1	28.9	0.03	28.9	0.12	0.747
Pair × Dair	1	213.9	0.23	213.9	0.85	0.397
DH <sub>2</sub> × Dair	1	2512.5	2.71	2512.5	10	0.024
Erreur	5	1252.1	1.35	250.4		
Total	15	92607				

Les résultats de l'analyse sont récapitulés dans le tableau présenté ci-dessus.

- La première colonne désigne la source de la variation.
- La deuxième colonne représente le degré de liberté de chaque facteur et interaction.
- La troisième colonne est la somme des carrés des écarts ; elle fait apparaître l'amplitude de la variation aléatoire affectant les observations concernant les effets et interactions. Par exemple, le calcul de la somme des carrés des écarts du facteur A (PH<sub>2</sub>) est effectué de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 SCE_A &= \frac{N}{N_{n_A}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{n_A}} (\bar{y}_i - \bar{y})^2 = \frac{N}{N_{n_A}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{n_A}} (E_A |_{N_{n_A}})^2 \\
 &= \frac{16}{2} \cdot 2(6.844)^2 = 749.4 \quad \text{car} \quad E_{A(-1)}^2 = E_{A(+1)}^2 = (6.844)^2
 \end{aligned}
 \tag{III. 6}$$

La somme des carrés des écarts de l'interaction A (PH<sub>2</sub>) × B (Pair) est calculée comme suit :

$$\begin{aligned}
 SCE_{AB} &= \frac{N}{N_{n_A} \cdot N_{n_B}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{n_A}} \sum_{j=1}^{N_{n_B}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i - \bar{y}_j - \bar{y})^2 \\
 &= \frac{16}{2 \cdot 2} \cdot (I_{A(-1)B(-1)}^2 + I_{A(+1)B(-1)}^2 + I_{A(-1)B(+1)}^2 + I_{A(+1)B(+1)}^2)
 \end{aligned}
 \tag{III. 7}$$

$$\text{avec : } I_{A(-1)B(-1)} = 395.125 - 397.28125 + 6.84375 - 3.53125 = 1.15625$$

$$SCE_{AB} = \frac{16}{4} \times ((1.15625)^2 + (-1.15625)^2 + (-1.15625)^2 + (1.15625)^2) = 21.4$$

- La quatrième colonne présente le pourcentage de contribution de chaque facteur x<sub>i</sub> en décomposant la variation d'une réponse à partir des contributions apportées par chacun des facteurs et interactions dans le modèle. La contribution exprimée en % est calculée à partir de la relation suivante :

$$CTR\%_{x_i} = \frac{SCE_{x_i}}{SCE_T}
 \tag{III. 8}$$

Par exemple, pour le calcul de la contribution du facteur A (PH<sub>2</sub>), nous avons :

$$CTR\%_A = \frac{SCE_A}{SCE_T} = \frac{749.4}{92607} = 0.8\% \quad (\text{III. 9})$$

- La cinquième colonne concerne le calcul des carrés moyens des facteurs, des interactions et des erreurs afin de vérifier la significativité des différences espèces. Par exemple, pour le calcul des carrés moyens du facteur A (PH<sub>2</sub>), on trouve :

$$CM_A = \frac{SCE_A}{ddl_A} = \frac{749.4}{1} = 749.4 \quad (\text{III. 10})$$

- La sixième colonne représente la valeur du test de significativité Snedecor "F<sub>obs</sub>". A titre d'exemple, le calcul de F<sub>obsA</sub> du facteur A (PH<sub>2</sub>) se présente ainsi :

$$F_{obsA} = \frac{CM_A}{CM_r} = \frac{749.4}{250.4} = 2.99 \quad (\text{III. 11})$$

- La septième colonne permet de déterminer à partir du seuil α choisi (relatif au test de Snedecor, cf chapitre II) l'importance de l'effet du facteur ou de l'interaction sur la réponse. Ainsi, le facteur A (PH<sub>2</sub>) ne possède pas une influence très significative.

#### Remarques :

- L'importance d'un effet peut être déterminée de la manière habituelle en se reportant à la table de F [Pil97] [Exp05]. Si la valeur calculée de F est supérieure à la valeur indiquée par la table, l'hypothèse est rejetée.
- En général, les interactions du 3<sup>ème</sup> ordre sont supposées a priori négligeables. De plus, dans l'ANOVA du Tableau III- 5, presque toutes les interactions de second ordre sont non significatives. Cela nous a incités à nous arrêter au 2<sup>ème</sup> ordre. Une ANOVA faite avec le 3<sup>ème</sup> ordre (non présentée ici) ne révèle aucune interaction significative, ce qui confirme ici l'hypothèse généralement faite sur les interactions du 3<sup>ème</sup> ordre.

#### ➔ Conclusion de l'ANOVA

Les résultats de l'analyse de variance présentés dans le Tableau III- 6 montrent notamment l'importance prépondérante sur la puissance maximale des effets du débit d'air, avec une contribution de 88.5%, et du débit d'hydrogène, avec une contribution de 6%. Les effets de ces facteurs sont par ailleurs beaucoup plus significatifs que les effets des deux pressions. De plus, le caractère significatif de l'interaction CD (débit d'air × débit d'hydrogène) est mis en évidence par le tableau de l'ANOVA.

Dans cet exemple applicatif, relatif à la puissance maximale délivrée par la pile, la construction et l'interprétation des graphes des effets, des graphes d'interactions et des tableaux d'analyse de la variance, sont à la fois possibles et très utiles.

#### d) L'ANOVA appliquée au rendement de la pile :

Intéressons nous maintenant au rendement de la pile, tel qu'il a été défini plus haut (III. 1), en adoptant une démarche similaire à celle retenue pour l'étude de la puissance maximale prise comme réponse et en proposant une nouvelle analyse de la variance.



Tableau III- 7 : L'analyse de la variance appliquée au rendement de la pile

Source de variation	ddl.	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
PH <sub>2</sub>	1	6.13	0.6	6.126	3.02	0.142
Pair	1	1.05	0.1	1.051	0.52	0.503
DH <sub>2</sub>	1	487.31	47	487.306	240.3	0
Dair	1	527.85	50.9	527.851	260.3	0
PH <sub>2</sub> × Pair	1	0.05	0	0.051	0.02	0.880
PH <sub>2</sub> × DH <sub>2</sub>	1	1.5	0.14	1.501	0.74	0.428
PH <sub>2</sub> × Dair	1	0.46	0.04	0.456	0.22	0.655
Pair × DH <sub>2</sub>	1	0.02	0	0.016	0.01	0.933
Pair × Dair	1	1.76	0.17	1.756	0.87	0.394
DH <sub>2</sub> × Dair	1	0.86	0.08	0.856	0.42	0.544
Erreur	5	10.14	0.97	2.028		
Total	15	1037.1				

Les effets des facteurs débit d'air et débit d'hydrogène, avec des contributions respectives de 50.9% et 47%, sont beaucoup plus importants que les effets des pressions d'hydrogène et d'air. En outre, on note l'absence de toute interaction.

### III.2.5 ETAPE E : MODELE MATRICIEL DU SYSTEME ETUDIE

Tous les problèmes de criblage et donc de classement des effets moyens des facteurs utilisent le recours à une forme particulière de modélisation, appelée modèle additif, qu'il est important de distinguer des modèles polynomiaux dont l'usage est généralement dédié à des problèmes d'optimisation.

Dans le cas présent, nous allons utiliser un modèle additif avec couplage dont la finalité est d'estimer et de comparer les effets des facteurs et des interactions. La forme générale du modèle, exprimant la réponse Y (puissance maximale ou rendement de la PàC) en fonction des paramètres x étudiés, s'écrit alors de la manière suivante :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (\text{III. 12})$$

La forme générale du modèle traduit encore une fois les objectifs de l'étude, à savoir ici l'apport d'une précision sur les effets moyens notés  $\beta_i x_i$ , par des couplages notés  $\beta_{ij} x_i x_j$ .

#### ➔ Notations :

- La réponse théorique (calculée à partir du modèle) est notée  $\hat{y}$ .
- Les facteurs seront représentés par des vecteurs que nous noterons [A] par exemple pour le facteur A. Ce vecteur est nommé indicateur de niveau. Les effets et les interactions seront modélisés par des matrices [Pil99].

Si le facteur A est au niveau (-1) :

$$[A] = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Si le facteur A est au niveau (+1) :

$$[A] = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

➔ **Application de cette modélisation :**

Dans notre exemple applicatif comportant quatre facteurs, le modèle recherché est du type suivant :

$$\hat{y} = M + A + B + C + D + AB + AC + AD + BC + BD + CD \quad (\text{III. 13})$$

Nous chercherons donc à modéliser les effets des facteurs A, B, C, et D ainsi que les interactions AB, AC, AD, BC, BD et CD. La modélisation matricielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{y} = & M + \begin{bmatrix} E_{PH2(-)} & E_{PH2(+)} \end{bmatrix} [P_{H2}] + \begin{bmatrix} E_{Pair(-)} & E_{Pair(+)} \end{bmatrix} [P_{air}] \\ & + \begin{bmatrix} E_{DH2(-)} & E_{DH2(+)} \end{bmatrix} [DH_2] + \begin{bmatrix} E_{Dair(-)} & E_{Dair(+)} \end{bmatrix} [Dair] \\ & + [P_{H2}]^t \begin{bmatrix} I_{PH2(-)Pair(-)} & I_{PH2(-)Pair(+)} \\ I_{PH2(+ )Pair(-)} & I_{PH2(+ )Pair(+)} \end{bmatrix} [Pair] + [P_{H2}]^t \begin{bmatrix} I_{PH2(-)DH2(-)} & I_{PH2(-)DH2(+)} \\ I_{PH2(+ )DH2(-)} & I_{PH2(+ )DH2(+)} \end{bmatrix} [DH_2] \\ & + [P_{H2}]^t \begin{bmatrix} I_{PH2(-)Dair(-)} & I_{PH2(-)Dair(+)} \\ I_{PH2(+ )Dair(-)} & I_{PH2(+ )Dair(+)} \end{bmatrix} [Dair] + [Pair]^t \begin{bmatrix} I_{Pair(-)DH2(-)} & I_{Pair(-)DH2(+)} \\ I_{Pair(+ )DH2(-)} & I_{Pair(+ )DH2(+)} \end{bmatrix} [DH_2] \\ & + [Pair]^t \begin{bmatrix} I_{Pair(-)Dair(-)} & I_{Pair(-)Dair(+)} \\ I_{Pair(+ )Dair(-)} & I_{Pair(+ )Dair(+)} \end{bmatrix} [Dair] + [DH_2]^t \begin{bmatrix} I_{DH2(-)Dair(-)} & I_{DH2(-)Dair(+)} \\ I_{DH2(+ )Dair(-)} & I_{DH2(+ )Dair(+)} \end{bmatrix} [Dair] \end{aligned} \quad (\text{III. 14})$$

avec :

M : la moyenne générale des réponses,

$\begin{bmatrix} E_{PH2(-)} & E_{PH2(+)} \end{bmatrix} [P_{H2}]$  : l'effet du facteur  $PH_2$ ,

et :

$[P_{H2}]^t \begin{bmatrix} I_{PH2(-)Pair(-)} & I_{PH2(-)Pair(+)} \\ I_{PH2(+ )Pair(-)} & I_{PH2(+ )Pair(+)} \end{bmatrix} [Pair]$  qui correspond à l'interaction  $PH_2 \times Pair$ .

### III.2.6 ETAPE F : ESTIMATION DES COEFFICIENTS DU MODELE

Si nous souhaitons calculer la réponse fournie par le modèle dans une configuration donnée, il suffit de faire les multiplications matricielles. Ainsi en ne retenant que les effets principaux et l'interaction  $DH_2 \times Dair$ , le modèle de la puissance maximale s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{el\max} = & 397.28 + \begin{bmatrix} -6.84 & 6.84 \end{bmatrix} [PH_2] + \begin{bmatrix} 3.531 & -3.531 \end{bmatrix} [Pair] \\ & + \begin{bmatrix} -18.6 & 18.6 \end{bmatrix} [DH_2] + \begin{bmatrix} -71.6 & 71.6 \end{bmatrix} [Dair] \\ & + [DH_2]^t \begin{bmatrix} 11.545 & -13.53 \\ -11.545 & 13.53 \end{bmatrix} [Dair] \end{aligned} \quad (\text{III. 15})$$

De la même manière, l'équation liée au modèle du rendement sans interaction peut être établie :

$$\hat{\eta}_{el\max} = 32.681 + [-0.619 \quad 0.619][PH2] + [0.256 \quad -0.2561][Pair] + [5.519 \quad -5.519][DH2] + [-5.744 \quad 5.744][Dair] \quad (III. 16)$$

➔ **Exemple d'application numérique :**

Expérience avec  $A = -1$ ,  $B = -1$ ,  $C = -1$ ,  $D = -1$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{el\max} = & 397.28 + [-6.84 \quad 6.84] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + [3.531 \quad -3.531] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ & + [-18.6 \quad 18.6] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + [-71.6 \quad 71.6] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ & + \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}^t \begin{bmatrix} 11.545 & -13.53 \\ -11.545 & 13.53 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\hat{P}_{el\max} = 397.28 - 6.84 + 3.531 - 18.6 - 71.6 + 11.545 = 315.32 \text{ W}$$

$$\text{avec } P_{el\max} = 317.5 \text{ W}$$

$$\varepsilon = P_{el\max} - \hat{P}_{el\max} = 2.18 \text{ W}$$

Puisque les facteurs C et D sont supposés linéaires à l'intérieur de l'intervalle [-1 1], leurs évolutions peuvent être représentées sous la forme de fonctions affines.

Pour le facteur C, on trouve :

$$Yc = 0.6666 \times c - 4.6666$$

avec c : valeur du débit d'air variant entre 5.5 et 8.5 (Nl/min)

Pour le facteur D :

$$Yd = 0.1504 \times d - 4.95552$$

avec d : valeur du débit d'hydrogène variant entre 26.3 et 39.6 (Nl/min)

Ainsi, on obtient pour les modèles de la puissance maximale et du rendement :

$$\hat{P}_{el\max} = 397.28 + 18.6 \times (0.666 \times c - 4.666) + 71.6 \times (0.15 \times d - 4.955)$$

$$\hat{P}_{el\max} = 486.3 \text{ W pour } c = 8.5 \text{ Nl/min et } d = 39.6 \text{ Nl/min}$$

$$\hat{\eta}_{el\max} = 32.68 - 5.518 \times (0.666 \times c - 4.666) + 5.74 \times (0.15 \times d - 4.955)$$

$$\hat{\eta}_{el\max} = 43.95\% \text{ pour } c = 8.5 \text{ Nl/min et } d = 39.6 \text{ Nl/min}$$

### III.2.7 ETAPE G : VALIDATION DU MODELE

La validation des résultats donnés par le modèle consiste à vérifier si les hypothèses retenues au départ du plan d'expériences sont bien vérifiées. La validation peut être réalisée en effectuant un essai complémentaire en dehors des essais du plan d'expériences pour valider le modèle de comportement obtenu par le plan d'expériences.

Dans le cas d'un plan complet, tous les nœuds du maillage sont bien testés. Nous avons donc pu calculer toutes les interactions. Il reste cependant l'hypothèse de linéarité de la réponse à vérifier. Pour cela, un essai au centre du domaine d'étude peut par exemple être fait. Si le résultat de cet essai est égal à la moyenne des essais du plan d'expériences, la linéarité des facteurs est vérifiée. Dans notre cas d'étude, trois essais complémentaires ont été réalisés en dehors des essais du plan d'expériences. Les résultats de ces essais sont indiqués dans le Tableau III- 8.

Tableau III- 8 : Essais complémentaires

		Essai intermédiaire1	Essai intermédiaire2	Essai intermédiaire3
A	PH <sub>2</sub>	0	-1	-1
		1.35bar	1.3bar	1.3bar
B	Pair	0	-1	-1
		1.35bar	1.3bar	1.3bar
C	DH <sub>2</sub>	-1	0	-1
		5.5Nl/min	7Nl/min	5.5Nl/min
D	Dair	-1	0	0
		26.3Nl/min	32.95Nl/min	32.95Nl/min
Puissance max en W		308	420	410
Rendement max en %		31.1	33.3	41.4

Pour analyser ces résultats, nous avons eu recours à la vérification par intervalle de confiance. Cette nouvelle approche est souvent préconisée dans la pratique car elle introduit la notion d'incertitude. On cherche en fait à déterminer l'intervalle [a, b] centré sur la valeur numérique estimée du paramètre inconnu Y et contenant la valeur vraie avec une probabilité  $\alpha$  fixée a priori. Cette probabilité permet de s'adapter aux exigences de l'application.

L'intervalle [a, b] est appelé intervalle de confiance (ou zone de confiance relative à la droite théorique de régression) et  $\alpha$  est le coefficient de confiance. Une estimation par intervalle de confiance sera d'autant meilleure que l'intervalle sera petit pour un coefficient de confiance grand.

Nous pouvons à titre d'exemple tracer l'intervalle de confiance de la réponse théorique du rendement pour un débit d'hydrogène de 5.5Nl/min et un débit d'air évolutif. Le coefficient de confiance  $\alpha$  est fixé à 0.05.

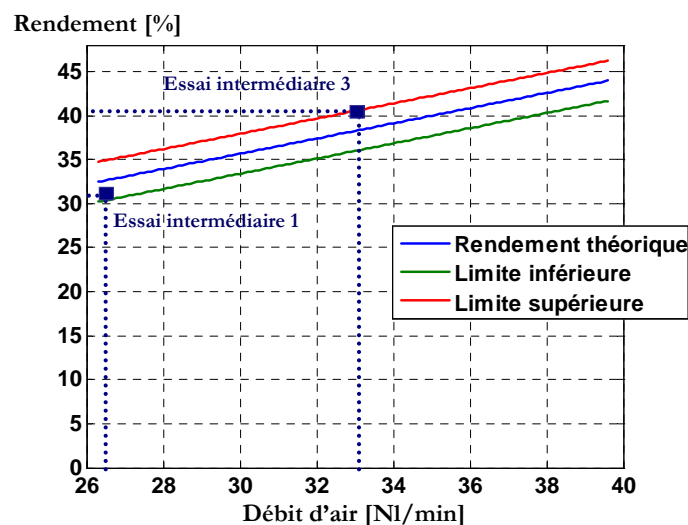


Figure III- 9 : Détermination de l'intervalle de confiance appliqué au rendement ( $\alpha$  fixé à 0.05 et débit d'hydrogène à 5,5Nl/min)

Avec 5% de risque d'erreur, toute valeur de l'échantillon comprise entre les bornes de l'intervalle de confiance peut être considérée comme analogue à la moyenne de l'échantillon. Si une valeur n'est pas comprise dans l'intervalle de confiance, cette valeur est significativement différente de la moyenne de l'échantillon. De ce fait, les deux essais intermédiaires 1 et 3 réalisés pour un débit de 5.5NL/min sont bien compris dans l'intervalle de confiance à 5% d'erreur.

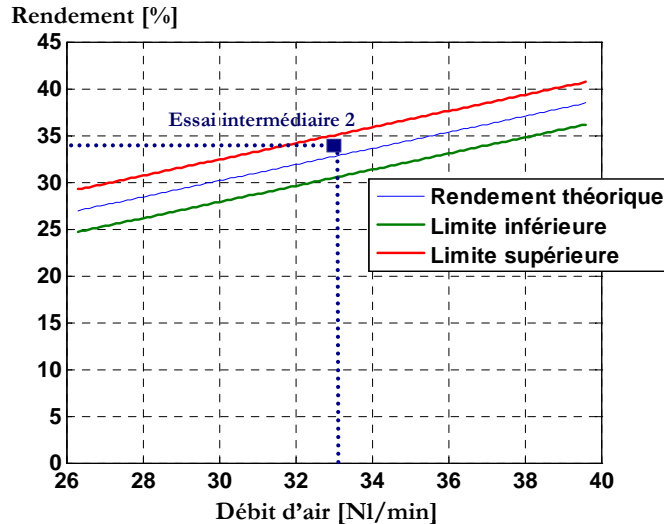


Figure III- 10 : Détermination de l'intervalle de confiance appliqué au rendement ( $\alpha$  fixé à 0.05 et débit d'hydrogène à 7NL/min)

### III.2.8 ETAPE H : MISE EN ŒUVRE ET SUIVI

Comme cela a déjà été mentionné, le principal inconvénient des plans factoriels complets est le nombre important d'essais à réaliser lorsque le nombre de facteurs devient important. De ce fait, est-il possible d'estimer les coefficients du modèle avec une précision acceptable sans pour autant réaliser tous les essais du plan factoriel ? C'est là l'intérêt des plans fractionnaires. Pour illustrer ce propos, en reprenant le plan complet de 16 essais du paragraphe III-2, nous pouvons obtenir un plan orthogonal en coupant ce plan en deux parties par rapport à une action (interaction) (cf. II.6.2.1).

## III.3 PLAN FACTORIEL FRACTIONNAIRE

Nous avons vu dans le chapitre II que le plan fractionnaire permet de réduire le nombre d'essais d'une manière intelligente pour pouvoir exploiter les expériences tout en se laissant la possibilité de les compléter par une autre série d'essais bien choisis pour confirmer ou mettre en évidence d'autres résultats. L'idée clef de la méthode est que les effets principaux ont plus de chance d'être plus importants que les interactions doubles, que les interactions doubles ont plus de chance d'être plus importantes que les interactions triples, etc.

Le plan factoriel complet qui nous intéresse comporte 16 essais. Le plan factoriel fractionnaire à construire doit quant à lui vérifier un certain nombre de propriétés dont la première est le nombre de degrés de liberté. Une autre condition à remplir est l'orthogonalité. Nous allons donc chercher un des 15 demi-plans orthogonaux qui peuvent être extraits du plan complet et qui ne comportent pas de confusion entre les actions supposées non nulles du modèle.

Si nous négligeons les interactions du quatrième ordre, nous pouvons couper le plan complet à l'aide du générateur d'alias  $I = ABCD$ , et obtenir ainsi le plan fractionnaire suivant :

Tableau III- 9 : Plan factoriel complet  $2^4$

	Facteurs				Interactions 2 <sup>ème</sup> ordre						Interactions 3 <sup>ème</sup> ordre				
	A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD
1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1
5	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tableau III- 10 : plan fractionnaire  $2^{4-1}$

		Facteurs				Réponse
		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	
N° d'essai	1	-1	-1	-1	-1	y <sub>1</sub>
	4	+1	+1	-1	-1	y <sub>4</sub>
	6	+1	-1	+1	-1	y <sub>6</sub>
	7	-1	+1	+1	-1	y <sub>7</sub>
	10	+1	-1	-1	+1	y <sub>10</sub>
	11	-1	+1	-1	+1	y <sub>11</sub>
	13	-1	-1	+1	+1	y <sub>13</sub>
	16	+1	+1	+1	+1	y <sub>16</sub>

Le plan retenu est de résolution IV (les facteurs d'ordre I sont alias avec des actions d'ordre III, par contre, les actions d'ordre II seront alias avec d'autres actions d'ordre II. Ces plans sont très intéressants dans la mesure où les actions d'ordre III sont souvent insignifiantes) [Sou94] [Pil99]. Ce plan d'expériences correspond aux colonnes 1, 2, 4 et 7 de la table  $I_8(2^7)$  de Taguchi.

Une analyse de la variance, sans interactions, de la puissance maximale délivrée par la pile a été effectuée par la suite à partir du plan fractionnaire.

Tableau III- 11 : Analyse de la variance de la puissance maximale délivrée par la pile réalisée à partir du plan fractionnaire

Source de variation	ddl.	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
PH <sub>2</sub>	1	247.5	0.52	247.5	0.48	0.538
Pair	1	52.5	0.11	52.5	0.1	0.770
DH <sub>2</sub>	1	2397.8	5	2397.8	4.64	0.120
Dair	1	42997.8	91	42997.8	83.26	0.003

Les résultats obtenus viennent confirmer ceux de l'étude du plan factoriel complet, à savoir en particulier le degré d'importance du débit d'air pour obtenir une puissance maximale, avec une contribution de 91%. De la même façon, l'étude des résultats du plan fractionnaire ayant pour réponse le rendement électrique de la pile à combustible révèle, comme attendu, les grandes influences des débits d'air et d'hydrogène avec des contributions respectives de 50.8% et 48.7%.

Tableau III- 12 : Analyse de la variance du rendement de la pile réalisée à partir du plan fractionnaire

Source de variation	ddl.	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
PH <sub>2</sub>	1	1.62	0.3	1.62	8.53	0.061
Pair	1	0.605	0.1	0.605	3.18	0.172
DH <sub>2</sub>	1	262.205	48.7	262.205	1380	0
Dair	1	273.78	50.8	273.78	1440.9	0

L'utilisation du plan factoriel fractionnaire conduit donc aux mêmes types de conclusions que celles obtenues dans le cas du plan complet, mais avec seulement 8 expériences au lieu de 16.

### III.3.1 ANALYSE DES RESULTATS

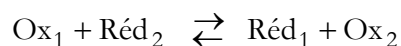
Nous cherchons à montrer dans cette partie comment le plan d'expériences réalisé permet d'aider à accéder à une meilleure compréhension physique de l'influence des paramètres pressions et débits sur les performances de la pile.

#### III.3.1.1 Effets de la pression

Le faible effet des pressions observé sur la puissance maximale atteinte et sur le rendement de la PàC déterminé pour la puissance maximale peut sembler surprenant. Il peut même nous mener à nous poser la question de la justesse des résultats présentés, même si nous gardons à l'esprit que la gamme de pressions explorée est demeurée faible (0.1bar).

Ce sont des considérations physiques assez simples qui peuvent faire naître le doute évoqué. En effet, l'équation de Nernst mais, également l'expression des surtensions d'activation, montrent clairement qu'une augmentation des pressions mène à une tension plus élevée de la PàC.

Une réaction électrochimique d'oxydo-réduction s'écrit ainsi sous la forme :



Le potentiel de réaction est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{produits}]}{[\text{réactifs}]} \quad (\text{III. 17})$$

avec :

$E$  : potentiel thermodynamique réversible de la réaction

$E_0$  : force électromotrice à conditions normales de pression et de température

$T$  : température

$F$  : constante de Faraday

L'équation de Nernst peut s'écrire dans le cas d'une pile PEM  $H_2$  / air :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right] \quad (\text{III. 18})$$

où  $P_{H_2}$  est la pression partielle de l'hydrogène et  $P_{O_2}$  la pression partielle de l'oxygène.

La loi de Nernst indique que la différence de potentiel dépend à la fois de la pression des gaz et de la température. Les pressions interviennent également dans les expressions des surtensions, calculées à partir de l'équation de Butler-Volmer.

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right) + \beta_4 T \ln(i) + \beta_5 T \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_0} \right) \quad (\text{III. 19})$$

Quand la cellule débite un courant, la tension à ses bornes  $U$  (I) est inférieure à  $E$  du fait des différentes pertes (activation, diffusion, chutes ohmiques....). L'influence de la pression sur le niveau de tension peut être expliquée par la disponibilité des molécules de gaz au niveau des sites réactionnels. Quand la pression est plus élevée, il y a plus de molécules dans un volume donné. On s'attend donc à une amélioration des performances de la pile quand la pression monte. L'augmentation de la pression des réactifs doit alors permettre d'améliorer de façon significative les performances de la pile. On peut d'ailleurs le constater sur les courbes de polarisation de la Figure III- 11, réalisées à débits constants. Les courbes de polarisation relevées pour différentes pressions et superposées sur un même graphe montrent bien l'effet de la pression.



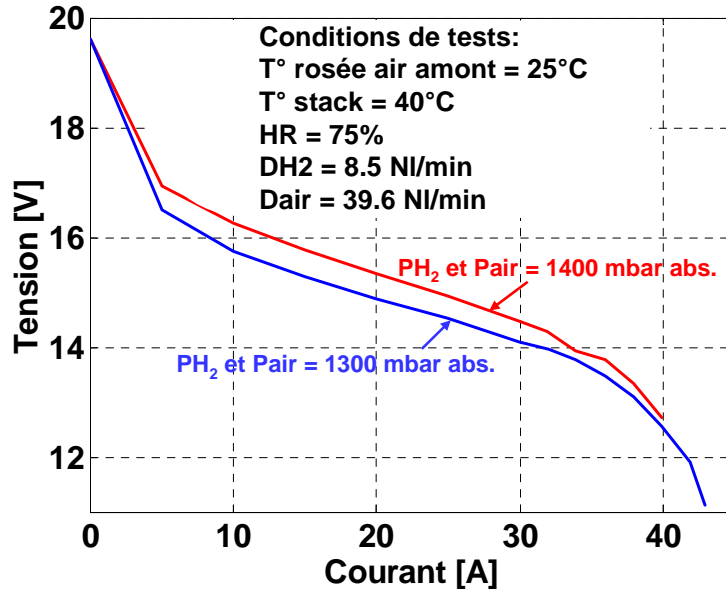


Figure III- 11 : Superposition de courbes de polarisation mesurées pour deux pressions d'air

Cette contribution des pressions au rendement de tension (et donc à la puissance atteinte) n'apparaît pas dans les résultats du premier plan d'expériences où la réponse étudiée est la puissance maximale atteinte. Dans ce cas, pour les différents courants de pile correspondant aux seize puissances maximales, seuls les facteurs débit d'hydrogène et débit d'air ont une influence sur la réponse étudiée.

Une nouvelle étude, effectuée pour un point de fonctionnement bien défini sur la courbe de polarisation (courant de pile I de 20A), a pour objectif de mettre en évidence l'incidence des pressions sur la puissance délivrée par la pile. Nous procédons à une nouvelle analyse de la variance pour un courant fixe de 20A. Les résultats suivants sont alors obtenus.

Tableau III- 13 : Analyse de la variance pour la puissance à I=20A

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
PH <sub>2</sub>	1	30.526	8.94	30.526	2.14	0.203
Pair	1	51.481	15.089	51.481	3.61	0.116
DH <sub>2</sub>	1	3.516	1.03	3.516	0.25	0.639
Dair	1	165.766	48.58	165.766	11.64	0.019
PH <sub>2</sub> × Pair	1	5.406	1.58	5.406	0.38	0.564
PH <sub>2</sub> × DH <sub>2</sub>	1	5.406	1.58	5.406	0.38	0.565
PH <sub>2</sub> × Dair	1	2.806	0.82	2.806	0.2	0.675
Pair × DH <sub>2</sub>	1	0.951	0.27	0.951	0.07	0.805
Pair × Dair	1	0.001	0	0.001	0	0.996
DH <sub>2</sub> × Dair	1	4.101	1.2	4.101	0.29	0.613
Erreur	5	71.223	20.87	14.245		
Total	15	341.179				

Pour un courant de pile déterminé (de 20A, correspondant à une puissance moyenne), il est possible de conclure sur l'effet bien visible du facteur débit d'air mais aussi sur les effets de la pression d'air et de la pression d'hydrogène.

Le facteur débit d'air est le plus influent et il contribue à 48.6% sur la puissance prise comme réponse. Il est suivi du facteur pression d'air, avec une contribution à hauteur de 15%. Le facteur pression d'hydrogène contribue à hauteur de 8.95% et en dernier lieu, nous trouvons le facteur débit d'hydrogène avec 1% de contribution.

En ce qui concerne le rendement de la pile, l'analyse de la variance met en avant l'effet très important du débit d'hydrogène, comme dans les études précédentes.

Tableau III- 14 : Analyse de la variance pour le rendement à I=20A

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
PH <sub>2</sub>	1	0.176	0.039	0.176	1.51	0.274
Pair	1	0.336	0.075	0.336	2.87	0.150
DH <sub>2</sub>	1	444.577	99.42	444.577	3795.5	0
Dair	1	1.221	0.273	1.221	10.42	0.023
PH <sub>2</sub> × Pair	1	0.062	0.014	0.062	0.53	0.497
PH <sub>2</sub> × DH <sub>2</sub>	1	0.009	0.002	0.009	0.08	0.792
PH <sub>2</sub> × Dair	1	0.027	0.006	0.027	0.23	0.65
Pair × DH <sub>2</sub>	1	0.002	≈0	0.002	0.02	0.900
Pair × Dair	1	0.006	≈0	0.006	0.05	0.835
DH <sub>2</sub> × Dair	1	0.16	0.036	0.16	1.37	0.295
Erreur	5	0.586	0.001	0.117		
Total	15	447.163				

L'analyse des résultats pour un courant de 20A révèle l'effet très largement prépondérant du débit d'hydrogène par rapport aux effets des autres variables. Il contribue ainsi à lui seul à 99.42% du total des contributions. Le résultat n'est pas surprenant compte tenu de la définition du rendement de pile adoptée pour cette étude.

### III.3.1.2 Effets des débits

Les débits des gaz ont une grande influence sur l'humidité dans la pile. Ils jouent notamment un rôle important dans l'évacuation de l'eau au sein des canaux et des couches de diffusion. Du côté anode, comme les gaz entrant dans la pile ne sont pas humidifiés, le seul moyen pratiquement envisageable pour modifier l'humidité dans le stack consiste à faire varier le débit d'hydrogène sec. Néanmoins le choix des débits ne peut pas se faire librement. D'une part, un débit trop faible ne suffit pas à établir une alimentation suffisamment homogène des cellules, pour chacune des vingt cellules de la pile et sur la surface de chacune d'entre elles. D'autre part, un fort débit et une surstoechiométrie élevée impliquent ici une perte de gaz importante, ce qui entraîne une baisse du rendement du système car aucune autre utilisation de ce gaz n'est mise en oeuvre ici en aval du stack (pas de re-circulation ou de combustion de l'hydrogène par exemple).

Pour aboutir à un bon fonctionnement de la pile, l'humidification des réactifs doit être contrôlée de manière relativement précise. Les membranes ont besoin d'une certaine teneur en eau pour atteindre une bonne conductivité et les électrodes ont des performances qui dépendent de la couverture d'eau présente sur leurs surfaces. Dans le cas d'un noyage de cellule, les sites catalytiques ne peuvent pas être alimentés en oxygène (cas « trop humide »). A contrario, quand les pores deviennent trop secs, l'alimentation en protons n'est plus aussi bien assurée non plus (cas « trop sec »). Les deux cas conduisent à une diminution du nombre de sites actifs et donc à une réduction des performances.

Les valeurs des débits d'hydrogène et d'air ont été choisies d'abord en fonction du courant de charge, mais aussi de façon à avoir une évacuation de l'eau satisfaisante dans les cellules, pour éviter un éventuel problème de noyage, et pour ne pas assécher les membranes.

### III.3.2 RESULTATS ADDITIONNELS

Les outils développés dans le cadre de l'étude menée pour le courant particulier de 20A sont employés afin de comprendre la contribution et l'influence de chaque paramètre pour d'autres valeurs de courant, "le long" de la courbe de la polarisation. Des analyses de variance sont ainsi exécutées pour six courants différents entre 10 et 20A.

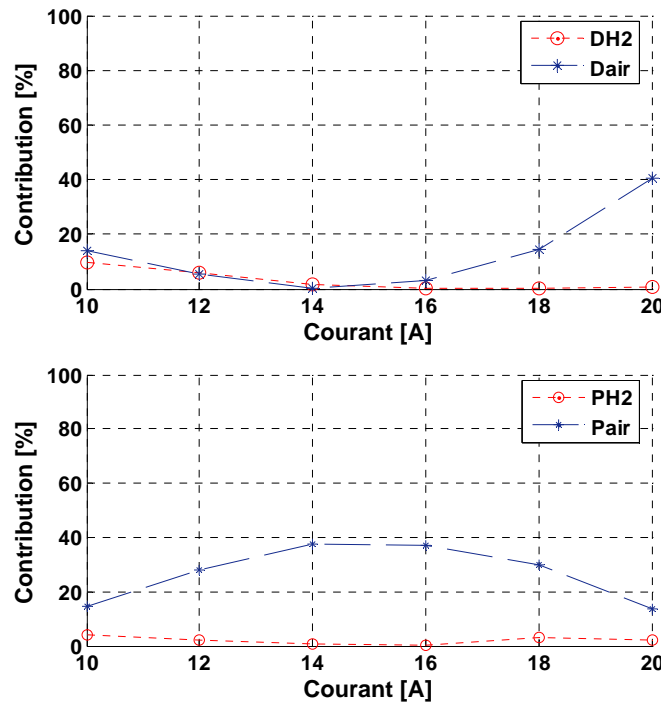


Figure III- 12 : Contributions des facteurs à la tension de pile pour différents courants

Les courbes de contribution à la tension de pile, tracées pour les quatre facteurs et pour différents courants, montrent d'abord que les deux paramètres relatifs à la cathode ont des contributions plus grandes que ceux liés à l'anode. Les deux courbes de la figure III- 12 mettent ainsi principalement en avant l'importance de la gestion de l'air sur la pile étudiée. Les courbes de contribution du débit d'air et de la pression d'air présentent des évolutions « géométriques » presque complémentaires, avec des formes respectives en cuvette et en dôme, avec des minima et maxima observés pour des courants de 14 – 15A. La figure III- 12 montre aussi que l'augmentation de la pression d'air conduit bien à une élévation notable de la tension de pile. Le fait que le total des contributions n'excède pas 60% est dû à la présence d'interactions significatives (non représentées ici) qui ont pu être décelées lors des analyses de la variance.

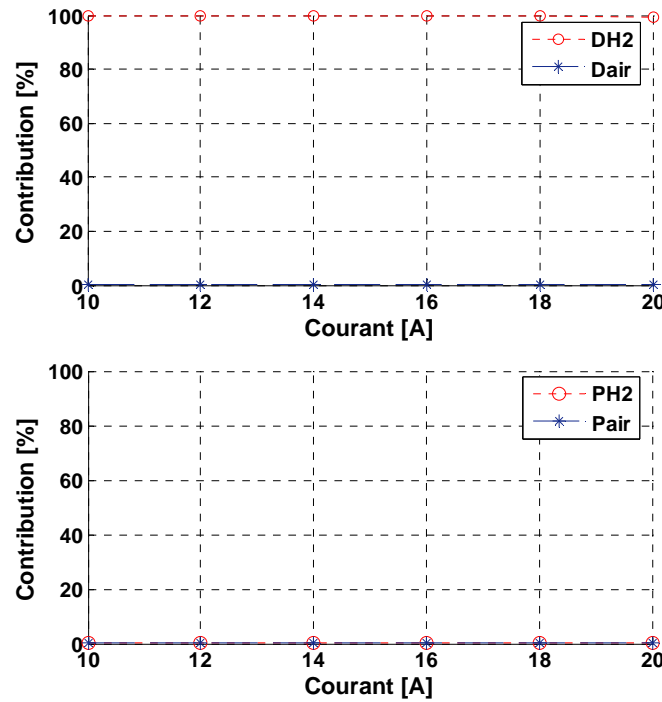


Figure III- 13 : Contribution des facteurs au rendement pour différents courants

En ce qui concerne le rendement, l'étude montre la contribution majeure du facteur débit d'hydrogène au rendement, et ce pour toute la plage de courant considérée.

**Remarque :**

Une optimisation multi-objectifs, ou de type désirabilité [Expérimentique, III.3 – 22], aurait été possible dans le cadre de l'étude présentée ci-dessus. Cette approche est particulièrement intéressante dans le contexte de l'optimisation des conditions opératoires du système PàC où différents critères peuvent être pris en considération : puissance maximale, rendement maximal... Cependant, dans le contexte précis de l'étude proposée ici, l'optimisation multi-critères puissance / rendement de la pile (stack seul) ne conduirait pas forcément à des résultats très « spectaculaires ». En effet, la relation utilisée pour estimer le rendement de la pile doit faire apparaître celui-ci globalement comme une fonction décroissante du courant (à l'image de la tension du stack et donc de la courbe de polarisation). Un compromis puissance / rendement devrait donc se traduire par un décalage vers des courants plus faibles du point de fonctionnement calculé pour l'obtention de la puissance (importance du décalage en relation avec la pondération apportée au critère de rendement). Ce type d'étude serait certainement bien plus intéressante, voire incontournable, si le rendement considéré se rapportait au système (pile + auxiliaires).

### III.4 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Un premier exemple applicatif de plan d'expériences destiné à étudier l'influence des débits et des pressions des gaz réactifs, côté hydrogène et côté air, sur les performances de la pile a été réalisé avec un stack PEM 500W utilisé en mode régulation de pression. La réponse étudiée a d'abord été la puissance maximale de la pile, puis son rendement pour cette même puissance. Deux modalités, ou niveaux, ont été retenues pour chacun des quatre paramètres. Les seize essais correspondant au plan complet ont alors été réalisés. Les analyses effectuées pour le plan complet puis pour le plan fractionnaire (comportant huit expériences choisies judicieusement parmi les

seize réalisées) ont conduit à des résultats sensiblement identiques. Dans les deux cas, nous avons abouti aux mêmes conclusions concernant les effets prédominants des deux facteurs débit d'air et débit d'hydrogène sur la puissance maximale de la pile. Ce travail a ainsi prouvé la possibilité du passage du plan complet au plan fractionnaire et mis en évidence son intérêt, à savoir la réduction du nombre d'essais (Il est à noter que la démarche méthodologique adoptée dans l'étude est intéressante surtout sur un plan didactique. Pour résoudre le problème proposé, il serait en effet plus judicieux de faire d'abord un plan en résolution IV à huit essais puis de valider sur un ou deux points l'hypothèse des faibles effets des interactions).

L'objectif de cette première étude par plans d'expériences consistait à caractériser plus rapidement la pile à combustible en réduisant au possible le nombre d'essais, à déterminer les paramètres les plus influents, et à mettre en évidence les corrélations qui les lient. Des résultats « parlant » ont pu être obtenus par l'utilisation de méthodes statistiques (analyses de la variance) et des représentations graphiques des effets des paramètres. Des modèles « statistiques » matriciels ont été proposés pour exprimer la réponse (puissance maximale et rendement) en fonction des débits et pressions.

L'importance majeure du débit d'air relevée dans l'étude explique le fait que certains constructeurs de piles optent pour des technologies à cathodes ouvertes (« air-breathing fuel cell » ou « convection style stacks ») alimentées en air par un simple ventilateur, ou soufflante. Ce type de fonctionnement, très simple et peu consommateur en énergie (pas de compresseur) semble bien adapté aux piles de faibles puissances.

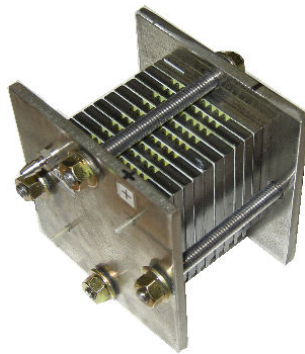


Figure III- 14 :  
Pile à combustible  
à cathode ouverte  
[fuelcellstore]

Des considérations physiques, telles que le calcul du potentiel réversible, grâce à l'équation de Nernst faisant intervenir les pressions partielles des gaz air et hydrogène, nous ont conduit à réaliser une étude complémentaire, sensiblement différente de la première dans la mesure où nous ne nous sommes plus intéressés seulement à la puissance maximale atteinte mais aussi à la puissance de la pile pour un courant de 20A, puis pour des courants compris entre 10 et 20A. L'analyse des résultats a alors permis de mettre également en évidence l'influence des pressions (notamment coté cathode) sur la puissance délivrée par la pile.

L'étude réalisée a permis de montrer l'intérêt d'un fonctionnement en mode régulation de pression, mode dans lequel la régulation est effectuée grâce à un actionneur situé en aval de la pile. Celui-ci correspond à une vanne pneumatique sur le banc 1kW. Dans le projet *Hydro-Gen* de PSA, la technique de régulation de la pression cathode est mécanique : l'organe de régulation est assimilable à une soupape [Poi00b]. La réponse statique et dynamique du composant modélisé dépend de la raideur du ressort et du coefficient d'amortissement choisis. Des constructeurs (tels que Brooks) proposent également des vannes commandées électriquement et compactes qui pourraient permettre la régulation de pression dans les PàC.

# Chapitre IV

## Analyse comportementale d'une pile PEM de 5kW par la MPE

# Chapitre IV

---

## Analyse comportementale d'une pile PEM de 5kW par la MPE

### IV.1 INTRODUCTION

---

Les plans d'expériences peuvent apparaître d'abord comme une stratégie de planification d'expériences utilisée afin d'aboutir à des conclusions solides et adéquates, de manière efficace et économique en se basant en particulier sur le fait qu'une série d'expériences convenablement organisée conduit fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique plus aisées (cf. Chapitre II). De plus, étant donné l'ensemble des difficultés rencontrées lors d'une campagne expérimentale traditionnelle, les essais ordinairement menés ne permettent pas toujours au final d'optimiser le produit ou le processus étudié. Ils ne facilitent pas forcément non plus la mise en lumière des interactions existant potentiellement entre les différents paramètres pris en compte. Les expérimentations réalisées selon les méthodes classiques ne permettent pas toujours de tenir compte facilement de la variabilité des grandeurs observées, occasionnée par une multitude de sources de fluctuations, ni de prévoir le comportement du système étudié pour des valeurs de paramètres non testées et comprises à l'intérieur du domaine d'étude.

La méthode des plans d'expériences, de par les outils statistiques qui lui sont associés, est également un moyen à privilégier pour exploiter et analyser des séries d'essais qui ont été plus classiquement conduites, en utilisant initialement des méthodes moins formelles.

Dans cette optique, des études et des analyses sont menées à partir des résultats expérimentaux collectés en 2004 sur une pile Helion 5kW dans le cadre du projet SPACT : Systèmes Pile A Combustible pour les applications Transport. Ce dernier correspond à une proposition enregistrée et labellisée par le réseau technologique PACo sous le numéro PF-99-46. Ce projet, qui a pris fin début 2004, a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'INRETS (LTN à Arcueil et LTE à Bron), les universités du pôle génie électrique Grand-Est, l'UTBM et l'UFC (L2ES à Belfort) ainsi que l'INPL et l'UHP (laboratoire GREEN à Nancy), le CEA, Armines et la DGA. Le projet SPACT a porté sur la création d'outils de recherche destinés à la modélisation, à la simulation et à la validation expérimentale de systèmes PàC pour les applications transports [Tek02] [Har03] [Lal03] [Can04]. Le projet a accompagné dans son

déroulement la réalisation de la plateforme d'essais de Belfort, opérationnelle depuis fin 2002, et la création d'un pôle de compétence entre les laboratoires partenaires.

En 2004, un ensemble de relevés de courbes de polarisation, obtenus dans diverses conditions de température de pile, de pressions et de stoechiométries des gaz, a été enregistré afin d'établir une sorte de cartographie représentant les performances statiques de la pile sous investigation [Can04] [Can04 rapport SPACT]. Les essais effectués avaient été initialement définis au début du projet en considérant des techniques de conception expérimentales classiques, mais aussi avec des approches issues de la méthodologie des plans d'expériences, pour rendre possible l'étude ultérieure des impacts relatifs des facteurs physiques déjà mentionnés sur la tension de la PàC.

Grâce à la méthode des PE, des courbes de polarisation sont maintenant sélectionnées parmi tous les résultats d'essais statiques disponibles. Des analyses sont réalisées pour estimer les impacts des différents facteurs sur la tension de pile. Des représentations graphiques sont employées pour illustrer les résultats des analyses statistiques faites pour différentes valeurs de courants. D'autre part, nous montrons de nouveau que l'utilisation des plans factoriels fractionnaires constitue un moyen pour réduire le nombre d'expériences nécessaires à une étude de PàC. Enfin, des optimisations autour du choix de paramètres de fonctionnement menant à des rendements électriques de la PàC plus élevés sont exécutées.

Le travail présenté ici vise à prouver que la méthode des PE peut être un moyen approprié pour caractériser une PàC, pour analyser des mesures existantes et améliorer ses conditions de fonctionnement.

## **IV.2 DESCRIPTION DE LA PAC ET DU BANC DE TEST**

---

Le banc "Helion" permet de tester des piles PEM dont la puissance maximale est 10kW. Le stack 5kW, alimenté en air et hydrogène, sur lequel les essais ont été réalisés a également été construit par la société Helion. Il correspond au premier stack commercial de cette puissance conçu et assemblé en France. Sa réalisation et son exploitation dans le cadre d'activités de recherche ont constitué par conséquent une étape importante dans le développement d'une filière française de la technologie pile à combustible.

### **IV.2.1 LA PILE**

La pile est de type PEM et elle est alimentée en hydrogène et en air. Sa puissance nominale est de 5kW. Elle comporte 42 cellules. Chacune d'entre elles possède une membrane dont la surface active est 375cm<sup>2</sup>. Les membranes sont de type Gore. Les plaques distribuant les gaz réactifs sont en graphite et dotées de faisceaux de canaux usinés. Ceux-ci ont été dessinés de manière à limiter les pertes de charge entre l'entrée et la sortie du stack ; ils doivent par ailleurs faciliter l'évacuation de l'eau hors de la pile. Les conditions de fonctionnement de la pile étudiée sont les suivantes :



Tableau IV- 1 : Rappel des conditions nominales et des limites de fonctionnement de la pile Helion 5kW (spécifications du constructeur)

Point nominal mode Hydrogène/Air	
Point de fonctionnement I=175A, P=5000W	
PH <sub>2</sub> =1.8 bars abs	Pair=1.8 bars abs
Humidité relative H <sub>2</sub> : 100%	Humidité relative Air : 100%
Mode H <sub>2</sub> : ouvert	Mode Air : ouvert
Purge H <sub>2</sub> : --	Purge Air : --
Surstœchiométrie H <sub>2</sub> =1.2	Surstœchiométrie Air=2
Température des cellules du stack=55°C	

Limite de fonctionnement mode Hydrogène /Air	
Plage de fonctionnement : 0A <I <250A	
PH <sub>2</sub> <= 2 bars abs	Pair<= 2 bars abs
Humidité relative H <sub>2</sub> : 100%	Humidité relative Air : 100%
Mode H <sub>2</sub> : bouché à ouvert (+ recirculé)	Mode Air : ouvert
Purge H <sub>2</sub> : Si mode bouché ou recirculé 5s-60s-15l (durée – période – surdébit)	Purge Air : --
1<Surstœchiométrie H <sub>2</sub> <1.2	1.7 <Surstœchiométrie Air <2.5
20°C<Température des cellules du stack<60°C	

#### IV.2.2 LE BANC DE TEST

Le schéma fluide simplifié du banc de test 10kW “Helion” est représenté ci-dessous :

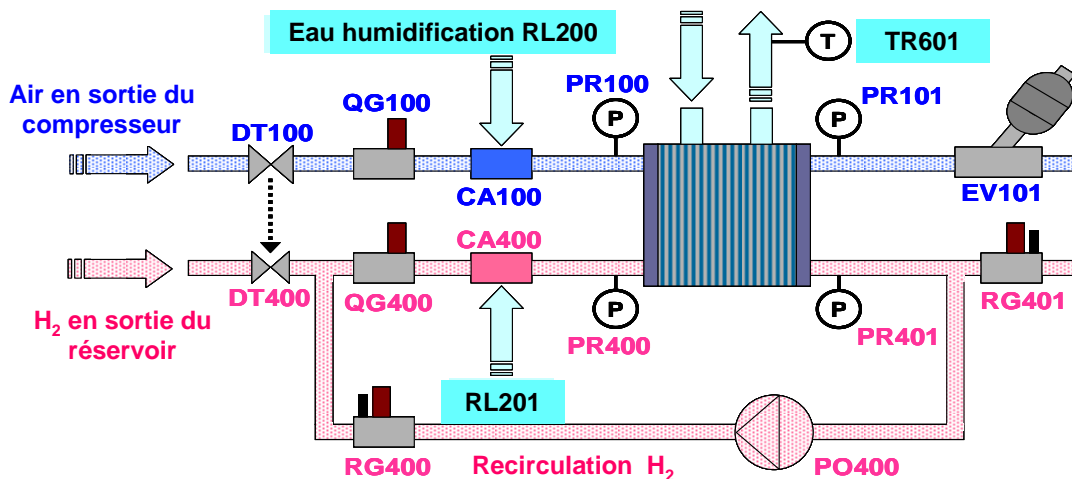


Figure IV- 1 : Schéma simplifié du banc de test (configuration de l'année 2004)

DT: détendeur, QG: débitmètre, EV: électrovanne,  
PR: capteur de pression, RL: régulateur de débit

Le banc de test peut être divisé en plusieurs sous-ensembles :

- le système d'alimentation de l'air et de l'hydrogène aux conditions physiques requises pour la PàC (débits, pressions, températures et niveaux d'hygrométrie),
- le système de régulation de la température de pile,
- la charge électronique, l'unité de commande et de supervision.

L'air ambiant est d'abord traité et conditionné en amont du banc, notamment par un système de compression placé dans le local technique de la plateforme. La pression d'air est ensuite régulée grâce à la vanne de commande mécanique DT100. La régulation du débit d'air est effectuée en aval de la pile grâce à la vanne de régulation EV101 et au débitmètre QG100 en amont (configuration du banc de l'année 2004). L'hydrogène est quant à lui stocké dans des réservoirs à haute pression (200 bars maxi.) situés à l'extérieur du bâtiment de la plateforme. La régulation du débit d'hydrogène est effectuée en aval de la pile par le régulateur de débit RG401 ; la mesure du débit d'entrée d'hydrogène est faite en amont de la pile par le débitmètre QG400. La topologie hydraulique adoptée pour contrôler les débits de gaz permet de préserver les volumes de gaz sous pression dans les compartiments. Ces réserves tampons de gaz réactifs sont intéressantes en conditions de fonctionnement dynamiques. Pour ce qui concerne l'alimentation d'hydrogène de la PàC, trois modes d'opération sont possibles : ouvert, à anode fermée avec purges, ou en mode re-circulation d'hydrogène grâce au compresseur PO400 et au régulateur de débit RG400. Les humidifications de l'air et de l'hydrogène sont effectuées par injection d'eau chauffée dans des capacités aux moyens des régulateurs RL200 et RL201. Les températures des systèmes d'humidification sont contrôlées, de sorte que les quantités d'eau présentes dans les gaz à l'entrée de la pile peuvent être estimées. Les températures d'admission de gaz peuvent être commandées indépendamment. Des capteurs de pression situés en entrées et en sorties des gaz permettent de déterminer les pertes de charges dans la pile. Les quantités d'eau issues de la pile peuvent éventuellement être mesurées grâce à des ensembles condenseurs et réservoirs. Le banc de test est également équipé d'un circuit d'eau déionisée qui permet le contrôle de la température de pile. Nous considérons ici que la valeur mesurée par la sonde de température TR601, placée à la sortie du circuit d'eau déminéralisée, reflète au mieux la température moyenne interne de pile. Le courant de charge est quant à lui imposé au moyen de la charge active réalisée par le GREEN et le LTN. Un intérêt important de cette charge électronique réside dans le fait qu'elle est constituée d'une association de hacheurs et qu'elle possède par conséquent une topologie très proche de celle des convertisseurs embarqués dans les véhicules. Ainsi, les sollicitations de la PàC sont faites avec des courants présentant des fluctuations dans la gamme de fréquence des convertisseurs électriques (10 kilohertz). Le banc de test est commandé par un processus Labview-Lexart. Ce système permet également l'acquisition des données.

#### **Remarque :**

*La structure fluide choisie pour les lignes air et hydrogène, à savoir présence des organes régulateurs (vanne pneumatique EV101 et régulateur de débit RG401) en aval de la pile, permet d'avoir toujours des pressions de gaz relativement importantes dans chacun des deux compartiments anodique et cathodique et de bénéficier ainsi de volumes tampons de gaz au sein même de la pile. Toutefois ce choix d'architecture limite la précision de la régulation du débit côté air, du fait de la technologie disponible pour la vanne en sortie cathode, qui doit être à la fois dynamique et posséder de faibles pertes de charge (diamètre interne du corps de vanne important) à des débits de 300 Nl/min.*

*Pour obtenir une régulation des pressions dans les compartiments cathodique et anodique, une autre solution consiste à placer des régulateurs de débits en amont de la pile et des vannes de régulation (déverseurs) en aval de la pile (nouvelle configuration adoptée en 2005).*

## IV.3 TESTS STATIQUES ET PROBLEMATIQUE

---

### IV.3.1 TESTS STATIQUES

Une cinquantaine de relevés de courbes de polarisation a été effectuée sur la pile Hélios de janvier à mars 2004. Ces essais ont été réalisés dans le but de caractériser la pile et d'établir en quelque sorte une cartographie statique du stack. Les enregistrements obtenus doivent permettre d'observer l'incidence du courant, de la température du stack ( $T=TR601$ ), des pressions ( $P=PR100=PR400$ ) ou des débits hydrogène et air sur la tension de pile.

Dans l'étude réalisée, chaque domaine de variation de paramètre est choisi en tenant compte des limites physiques de la PàC et du banc de test. Les valeurs des surstoechiométries anode et cathode (FSA et FSC), de la température de pile et de la pression sont fixées à des niveaux proches des conditions de fonctionnement nominales. Les divers niveaux des paramètres sont récapitulés dans le Tableau IV- 2.

Tableau IV- 2 : Résumé des niveaux choisis pour les différents paramètres physiques

P [bar rel.]	0.6 – 0.8 – 1
T [°C]	30 – 40 – 50 – 60
FSA	1.1 – 1.2
FSC	1.8 – 2 – 2.2 – 2.4

#### IV.3.1.1 Conduite d'un relevé de courbe de polarisation

Chacune des courbes de polarisation a été enregistrée pour des consignes données : pression air et hydrogène, température de pile, surstoechiométries hydrogène et air, humidités relatives des gaz égales à 100%.

Les courbes de polarisation (ou courbes courant - tension) qui ont été enregistrées correspondent à des relevés effectués à valeurs de courant décroissantes. Chaque essai a été conduit de la manière suivante. Pour un jeu de consignes de pressions, de surstoechiométries (air et hydrogène), de température de stack données, nous avons d'abord cherché à tirer sur la pile un courant maximal. Ce courant atteint, l'enregistrement a pu commencer. La consigne de courant demandé à la pile a alors été diminuée petit à petit, par pas de 20A. Sur chaque palier de courant, les débits de gaz ont été adaptés (manuellement) de manière à observer le respect des surstoechiométries liées aux essais. La durée relative à un palier de courant est supérieure à la minute. Cette durée correspond d'une part au temps nécessaire pour ajuster les débits de gaz (une quinzaine de secondes, d'autre part à l'établissement d'une tension de pile stable et d'un régime de fonctionnement pseudo-stationnaire\* (vingt secondes environ). Ce choix concernant la durée des paliers de courant est l'objet d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un fonctionnement stable de la pile et la durée totale pouvant être consacrée aux essais. L'essai est finalement interrompu quand le courant de pile est nul. Des détails supplémentaires sur les méthodologies relatives au relevé d'une courbe de polarisation et au post-traitement des données peuvent être retrouvés dans [Can04 rapport SPACT].

**\* Remarque :**

Les essais ayant été réalisés au moyen de la charge électronique INRETS-GREEN et en imposant un courant possédant une composante alternative en « dents de scie » de  $\pm 15A$  environ, le régime stable atteint sur chaque palier de courant ne peut de toute façon pas correspondre à un régime complètement stationnaire. On pourrait considérer la présence de cette composante alternative sur le courant comme un inconvénient, mais en fait, ce mode fonctionnement correspond à celui d'une chaîne de traction réelle et par conséquent, les courbes de polarisation ont été enregistrées dans des conditions encore plus liées à un usage transports.

Nous présentons ci-dessous un exemple de relevé de courbe de polarisation (essai 96). Les figures représentent les évolutions temporelles des principales grandeurs physiques. L'essai a été réalisé pour des pressions d'entrées air et hydrogène de 1bar relatif, une température de pile égale à 40°C, une surstoechiométrie hydrogène égale à 1.2, une surstoechiométrie air égale à 1.8.

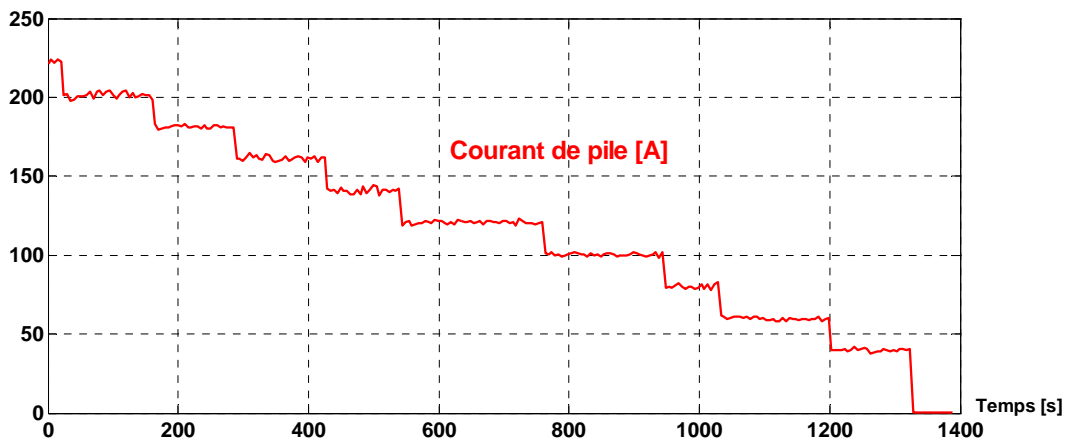


Figure IV- 2 : Courant de pile [A] en fonction du temps [s]

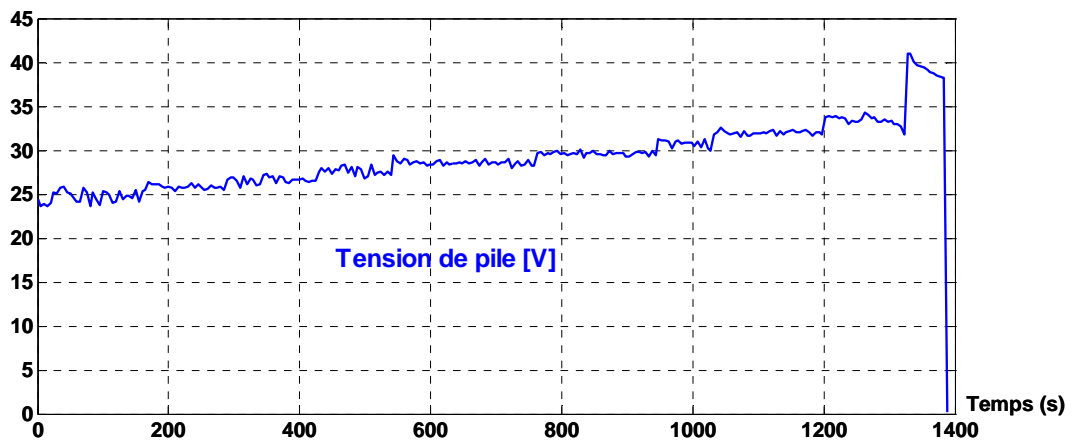


Figure IV- 3 : Tension de pile [V] en fonction du temps [s]

La tension globale aux bornes du stack croît au fur et à mesure que le courant diminue. Elle atteint à courant nul et en présence de gaz une valeur de 41V environ.

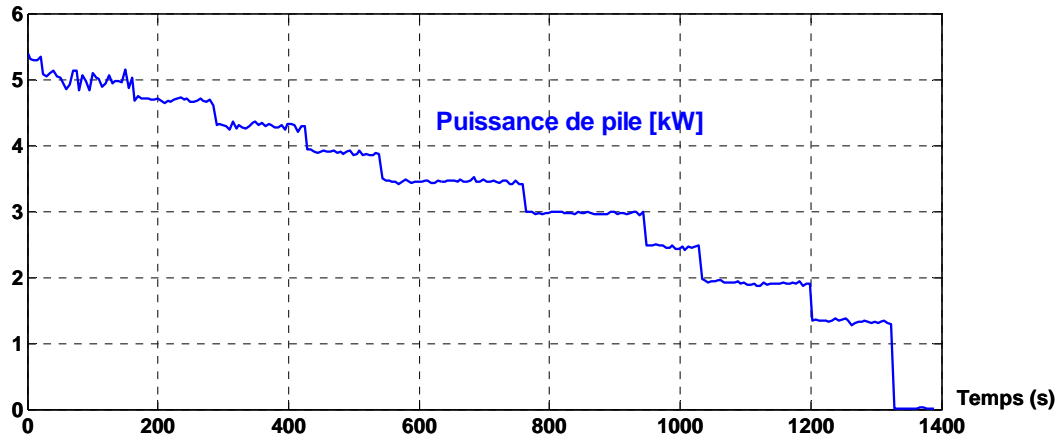


Figure IV- 4 : Puissance délivrée par la pile [kW] en fonction du temps [s]

Dans les conditions de l'essai 96, la puissance électrique maximale délivrée par la pile vaut environ 5.3kW.

#### IV.3.1.2 Première analyse des essais statiques par superpositions graphiques de courbes de polarisation

Pour analyser les essais statiques, et mettre visuellement en évidence les impacts des différents paramètres physiques sur la tension de pile, une série de superpositions graphiques des différentes courbes de polarisations avait tout d'abord effectuée de manière basique [Can04 FDFC]. Compte tenu du nombre important d'essais statiques (près de 50), cette façon de faire s'est avérée longue, assez fastidieuse et parfois peu propice à aboutir à des conclusions franches.

Deux exemples de superpositions de courbes de polarisation montrent clairement les effets de la température et de la pression sur la tension de la PàC (Figure IV- 5, Figure IV- 6 ). Une augmentation de la température de pile de 30°C à 60°C conduit, comme attendu, à une amélioration des performances en tension. Une augmentation des pressions cathode et anode de 0.8bar relatif à 1bar relatif se traduit aussi de manière plutôt claire par une amélioration de la tension.

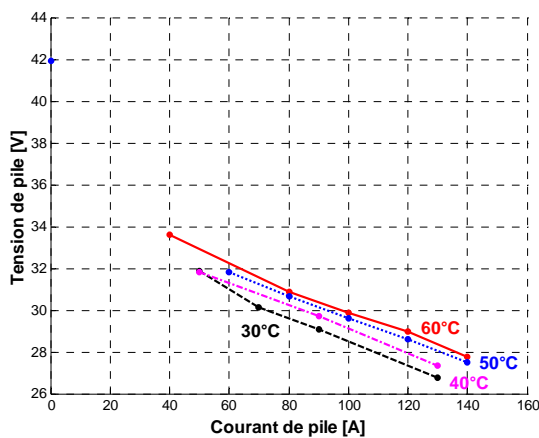


Figure IV- 5 : Influence de la température du stack sur la tension, pour des pressions et des surstoechiométries identiques (P=0.6bar, FSA=1.2, FSC=2)

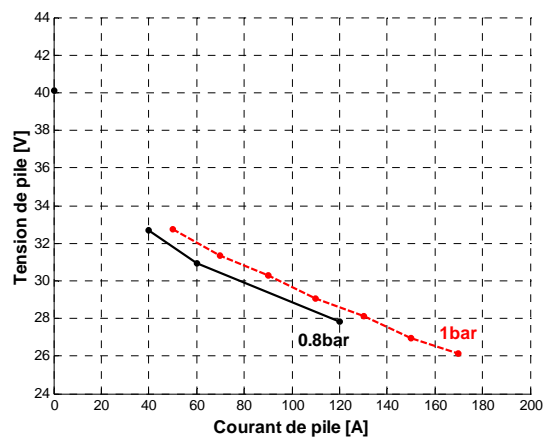


Figure IV- 6 : Influence de la pression des réactifs sur la tension, pour des températures de pile et des surstoechiométries identiques (T=40°C, FSA=1.1, FSC=2.4)

Par contre, à la vue de l'ensemble des graphes relatifs aux influences des surstoechiométries air et hydrogène sur la tension de pile, il semble assez difficile d'aboutir à des conclusions franches (Figure IV- 7, Figure IV- 8).

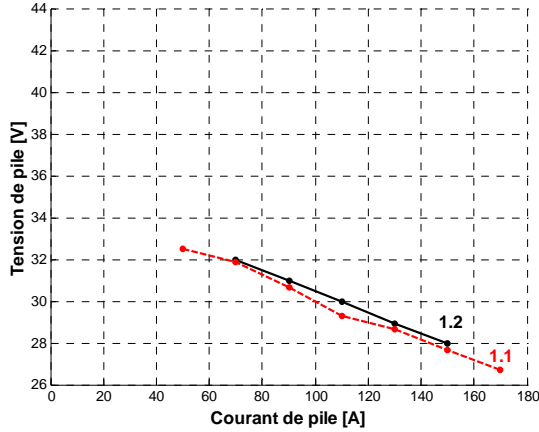


Figure IV- 7 : Premier exemple d'influence de la surstoechiométrie hydrogène sur la tension (P=0.8bar, T=60°C, FSC=2)

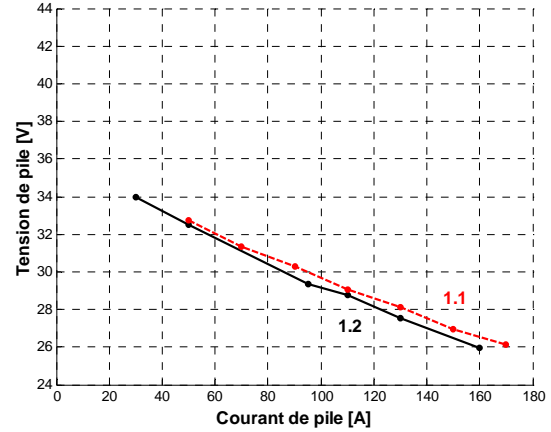


Figure IV- 8 : Second exemple d'influence de la surstoechiométrie hydrogène sur la tension (P=1bar, T=40°C, FSC=2.4)

#### IV.3.2 CONCLUSION DE LA PREMIERE ETUDE ET PROBLEMATIQUE

La seule étude par superposition des courbes d'essais statiques courant - tension n'a pas permis de déceler des impacts significatifs des surstoechiométries air et hydrogène. Cette première étude a cependant rendu possible, visuellement, la mise en évidence des impacts de la température et des pressions de gaz sur la tension de pile. Par conséquent, pour mieux comprendre, estimer quantitativement les effets des différents facteurs et des éventuelles interactions entre facteurs, nous avons eu recours à la méthode des PE et à ses outils d'analyse expérimentale.

### IV.4 ANALYSES DES RESULTATS PAR LA METHODE DES PE

La construction d'un plan d'expériences découle le plus souvent d'un ensemble de questions pour lesquelles les connaissances des expérimentateurs ne permettent pas de laisser entrevoir, spontanément ou à courte échéance, des éléments de réponse. Il convient alors de proposer un plan d'expériences structuré à partir de la campagne expérimentale, dont l'analyse des résultats d'essais permettra de dégager tout ou partie de l'information recherchée.

La méthode des PE débute habituellement par la détermination des objectifs liés à la série d'expériences envisagée et par le choix des facteurs étudiés. De la même façon que les objectifs sont susceptibles de progressivement évoluer en même temps que le problème se précise, l'élaboration de la stratégie peut nous obliger à remettre partiellement en cause certains des choix précédents.

#### IV.4.1 ANALYSE GLOBALE DES ESSAIS STATIQUES

L'analyse des essais statiques disponibles passe par l'élaboration de plans de criblage. La construction d'un tel plan consiste à extraire du domaine expérimental un nombre suffisant  $N$  de combinaisons particulières de paramètres afin d'estimer, de la meilleure façon possible, les  $p$  inconnues du futur modèle additif, tout en respectant au mieux les objectifs et les contraintes techniques et/ou économiques de l'étude. Une des premières conditions nécessaires est de disposer d'un nombre  $N$  de traitements distincts supérieur ou égal au nombre  $p$  d'inconnues.

$$p \leq N \leq N_{\text{Total}} \quad (\text{IV. 1})$$

$N_{\text{Total}}$  est le nombre d'essais réalisés lors de la campagne d'essais de 2004 ( $N_{\text{Total}} \approx 50$  essais).

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre II de ce mémoire, il faut que les  $N$  traitements distincts retenus dans le dispositif étudié permettent d'estimer les effets moyens et les interactions de la meilleure façon possible (relativement à la notion d'orthogonalité). Pour cela, nous cherchons à obtenir une incertitude à la fois la plus faible et la plus homogène possible pour l'estimation des inconnues du modèle, ce qui se traduit en quelque sorte par une répartition la plus uniforme possible des essais à réaliser au sein du domaine étudié.

Les plans de criblage offrent soit la possibilité d'estimer les effets moyens des facteurs par l'intermédiaire d'un modèle additif sans couplage, ce qui revient à réaliser une étude menant à un plan factoriel fractionnaire (cf. II - 6 - 2), soit la possibilité d'estimer à la fois les effets moyens et les interactions à l'aide d'un modèle additif avec couplage, par l'intermédiaire d'un plan factoriel complet.

En pratique, le choix du modèle a été effectué en fonction de l'objectif de l'étude, du nombre de facteurs à prendre en compte et des contraintes économiques. Les plans factoriels fractionnaires ne permettent pas une estimation de la totalité des interactions, ce qui peut conduire à un manque d'information. Par contre, dans notre cas d'étude, un plan factoriel complet permet par l'ajout d'un nombre d'essais raisonnable de répondre à notre objectif.

#### IV.4.2 PLAN FACTORIEL COMPLET

L'objectif de la première étude est d'évaluer les performances de la PàC, représentées ici par la tension de pile (réponse  $U_{\text{pile}}$  mesurée aux bornes du stack et variant suivant le courant de charge), en fonction des conditions de fonctionnement représentées par quatre facteurs : température du stack ( $T$ ), pressions ( $P$ ) et surstœchiométries des gaz réactifs (FSA et FSC).

Nous avons sélectionné, parmi les essais statiques déjà réalisés sur la pile Helion 5kW, ceux avec lesquels nous pouvions envisager de construire un plan complet, quitte à réaliser les quelques essais supplémentaires manquants. Le tableau ci-dessous récapitule les facteurs étudiés et leurs niveaux.

Tableau IV- 3 : Les niveaux des facteurs dans le plan complet étudié

Facteurs	Niveau	
	Minimum ( $i=-1$ )	Maximum ( $i=+1$ )
FSA	1.1	1.2
FSC	2	2.4
T	40°C	60°C
P	0.8 bar rel.	1 bar rel.

La réponse, la tension de la pile, est mesurée pour des valeurs de courant comprises entre 60 et 120A, avec un pas de 10A. Cette plage de courant correspond à la zone de la courbe de polarisation pour laquelle les références de surstoechiométries ont pu être respectées.

La colonne Nspact correspond aux numéros des enregistrements affectés aux essais lors du projet SPACT.

Tableau IV- 4 : Présentation du plan complet étudié

N° Exp.	Nspact	FSA	FSC	T	P	U <sub>pile</sub> à 60A	U <sub>pile</sub> à 70A	U <sub>pile</sub> à 80A	U <sub>pile</sub> à 90A	U <sub>pile</sub> à 100A	U <sub>pile</sub> à 110A	U <sub>pile</sub> à 120A
1	110	-1	-1	-1	-1	31,39	30,77	30,14	29,75	29,36	28,95	28,54
2	83	1	-1	-1	-1	31,7	31,11	30,62	30,13	29,44	28,75	28,14
3	111	-1	1	-1	-1	31,51	30,96	30,40	29,82	29,23	28,64	28,06
4	69	1	1	-1	-1	31,37	30,83	30,29	29,69	29,09	28,51	27,95
5	104	-1	-1	1	-1	32,08	31,57	31,07	30,56	29,99	29,42	29,03
6	106	1	-1	1	-1	32,53	31,78	31,35	30,91	30,42	29,93	29,37
7	103	-1	1	1	-1	32,06	31,53	31,00	30,47	29,94	29,52	29,11
8	92	1	1	1	-1	32,13	31,51	30,89	30,38	29,87	29,37	28,86
9	116	-1	-1	-1	1	31,88	31,20	30,52	30,08	29,65	29,13	28,61
10	97	1	-1	-1	1	31,48	30,72	30,20	29,68	29,13	28,56	28,01
11	117	-1	1	-1	1	32,12	31,52	30,92	30,33	29,75	29,18	28,67
12	118	1	1	-1	1	31,75	31,07	30,48	29,89	29,30	28,71	28,15
13	119	-1	-1	1	1	32,15	31,72	31,28	30,85	30,42	29,93	29,45
14	107	1	-1	1	1	32,59	32,06	31,60	31,13	30,66	30,19	29,74
15	120	-1	1	1	1	32,48	31,96	31,49	31,01	30,40	29,78	29,39
16	121	1	1	1	1	32,72	32,13	31,55	30,98	30,42	30,04	29,65

Il est à noter que les essais (les courbes de polarisation) ont été réalisés dans un ordre aléatoire, et donc en utilisant le procédé dit de randomisation. Si le processus étudié et mis en œuvre subit une dérive et que les essais ne sont pas effectués par randomisation, les effets des facteurs risquent d'être amplifiés par les effets des dérives. La randomisation consiste ainsi à choisir au hasard l'ordre des essais de manière à supprimer l'influence des facteurs perturbateurs non identifiés pouvant être corrélée avec l'ordre des essais.

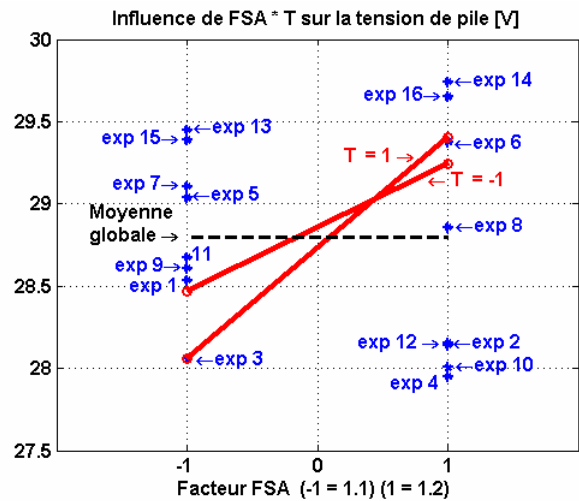
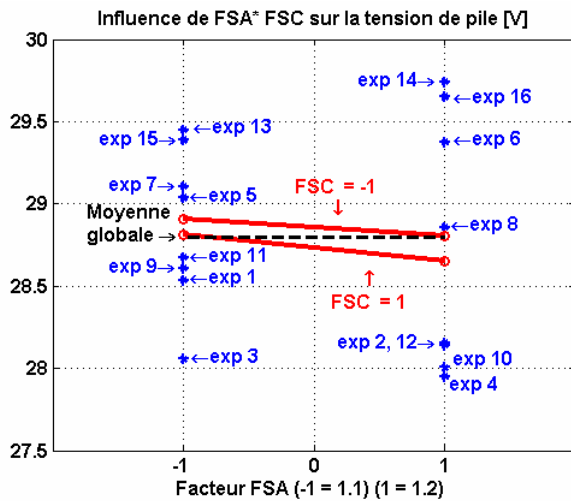
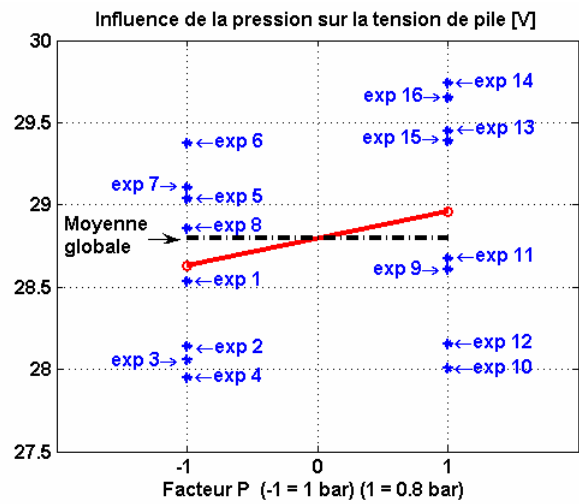
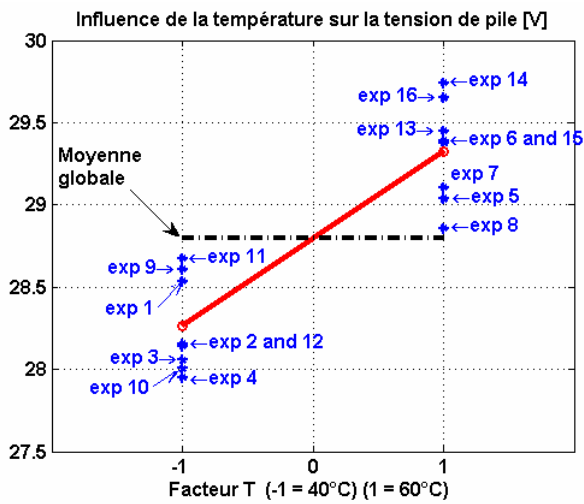
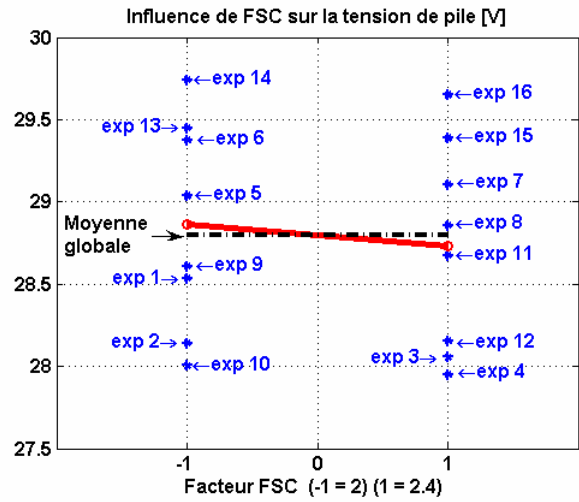
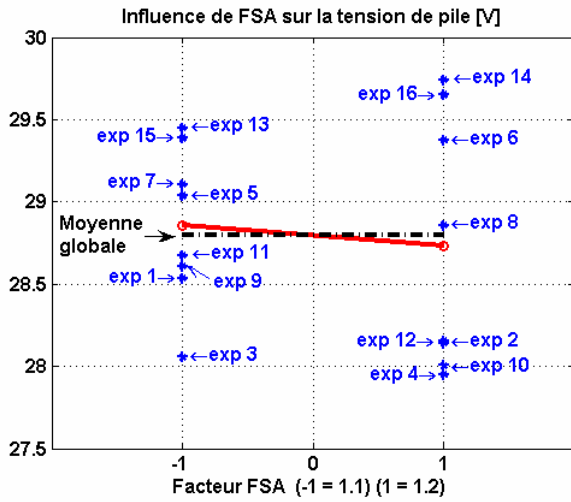
Ici, une dérive pourrait correspondre par exemple à un assèchement progressif des membranes lié à un ordre particulier dans lequel auraient été effectués les relevés.

#### IV.4.2.1 Analyse graphique du modèle

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents qu'il existe différents types de graphiques pour illustrer les effets moyens des facteurs. Nous utilisons ici les plus courants qui sont les graphes des effets moyens et le diagramme de Pareto.



## 1. Graphes des effets moyens et des interactions



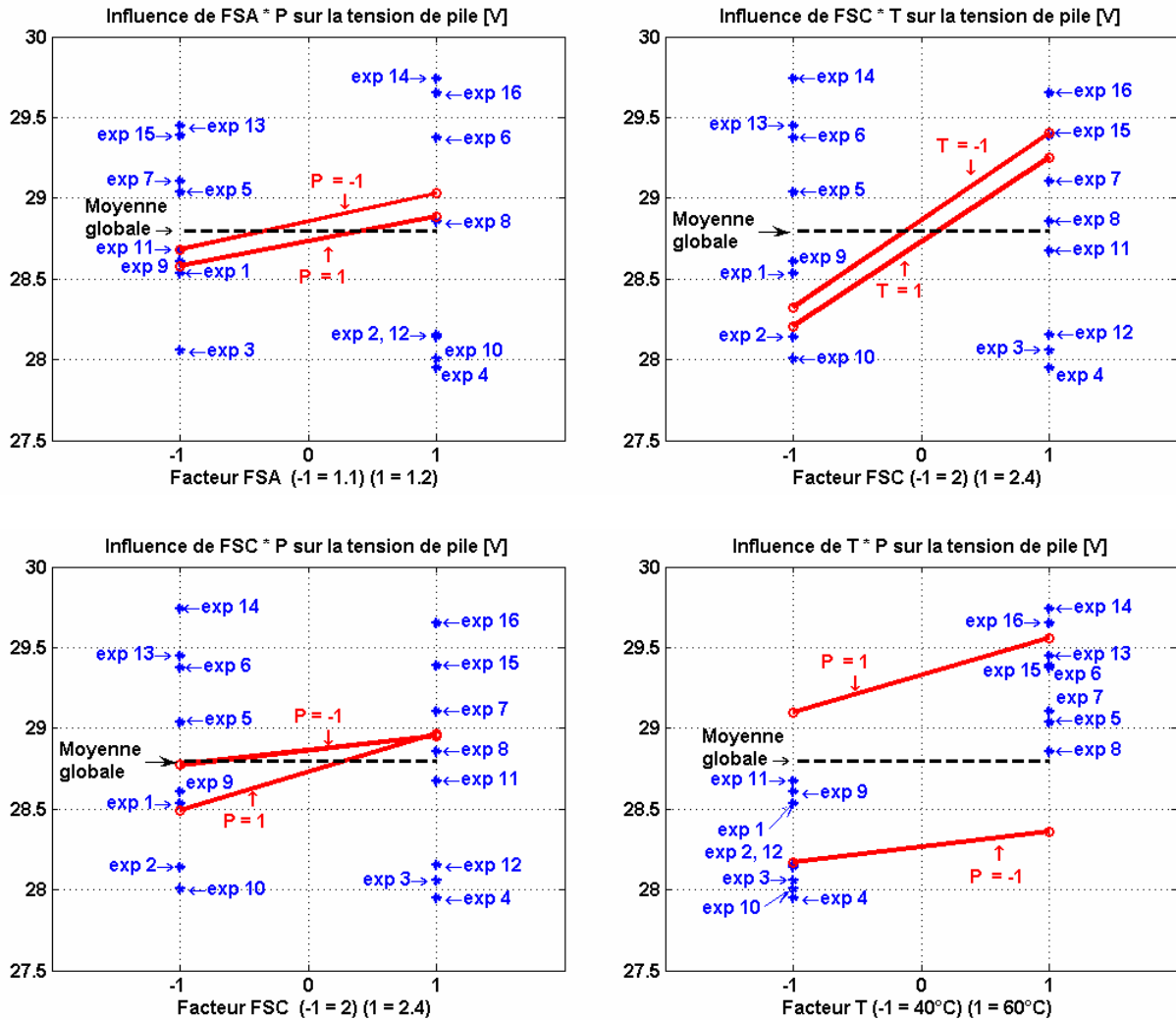


Figure IV- 9 : Graphes des effets moyens et des interactions des quatre facteurs pour un courant de 120A

**Remarque :** La représentation adoptée pour les graphes des interactions est identique à celle adoptée dans [Pil97, 2<sup>ème</sup> tirage 1999, p48]

Pour la réponse traduisant la tension de la pile à un courant de 120A, le tracé des effets moyens et des interactions (Figure IV- 9) fait ressortir immédiatement les facteurs et les interactions importantes dans le domaine d'étude considéré. Le facteur température (T) a le plus grand effet sur la variation de la tension ; il est suivi du facteur pression (P). Une augmentation des valeurs de ces paramètres conduit à une élévation du niveau de tension. A 120A, le passage de la température de 40 à 60°C conduit à une augmentation moyenne de la tension de 1.1V environ, tandis qu'une élévation du niveau de pression des gaz de 0.8 à 1bar relatif entraîne un accroissement moyen de la tension de près de 0.4V. Les paramètres FSA et FSC apparaissent comme étant les facteurs ayant le moins d'effet. Grâce aux graphes, l'existence d'importantes interactions a été décelée : les segments de droites relatifs aux interactions FSA  $\times$  T, FSC  $\times$  P se croisent distinctement.

L'étude précédente a été réalisée pour un courant de charge donné. Il est à présent possible d'évaluer l'impact de chaque facteur sur la variation de la tension de pile le long de la courbe de polarisation, pour des courants compris entre 60 et 120A (Figure IV- 10). Nous avons choisi ici de ne pas présenter les graphes relatifs aux interactions.

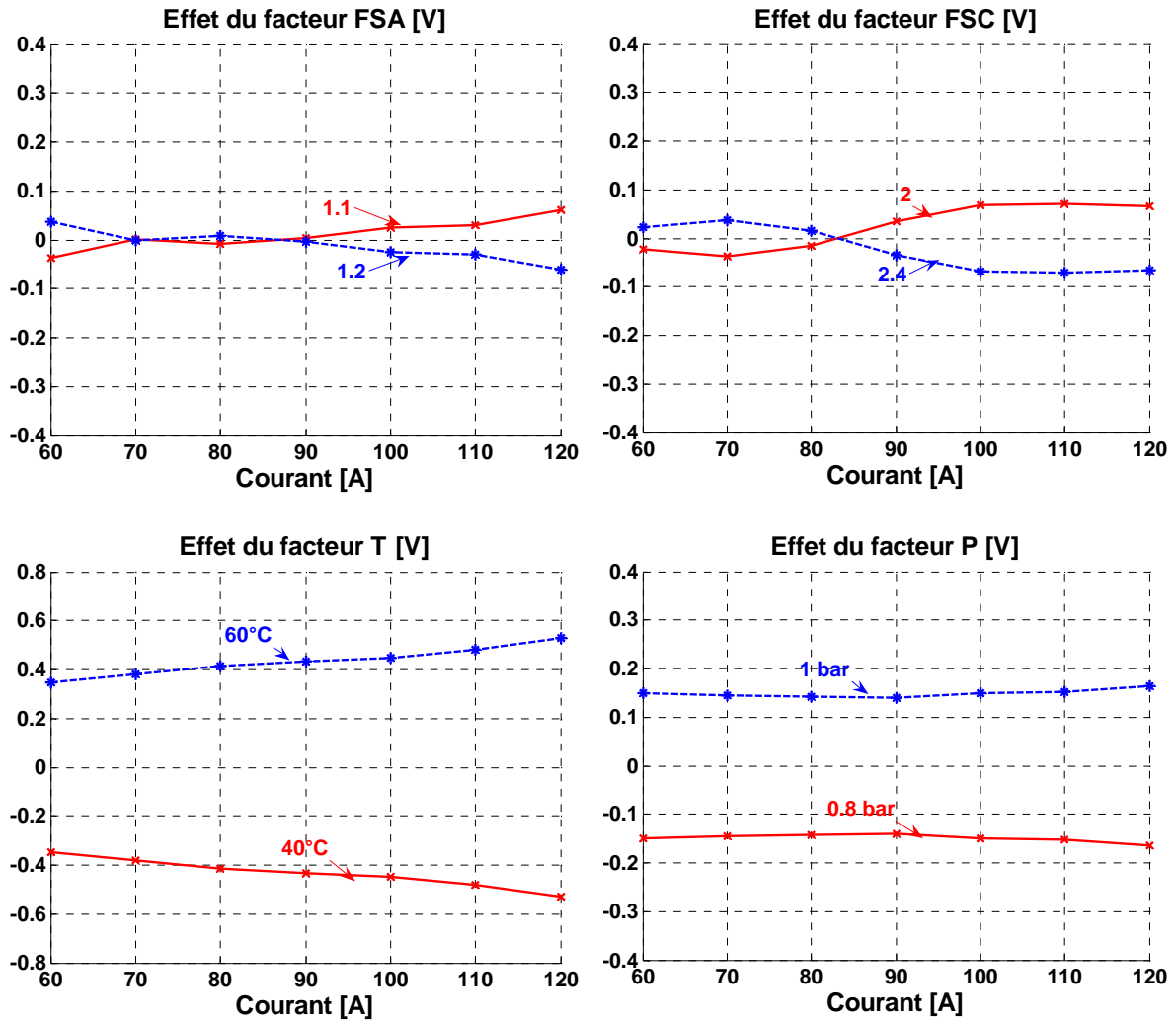


Figure IV- 10 : Graphes des effets des quatre facteurs pour différentes valeurs de courant

Pour des valeurs de courant comprises entre 60 et 120A, correspondant ainsi à un morceau de la courbe de polarisation, nous pouvons remarquer tout d'abord le faible impact des facteurs de surstoechiométries anodique et cathodique ( $<0.1V$ ) sur la tension de la PàC. Il semble que pour un courant de charge supérieur à 90A, la tension de PàC soit légèrement plus haute pour les niveaux bas de FSA et FSC (respectivement égaux à 1.1 et 2). Le fait que les domaines de variation envisagés pour les niveaux des surstoechiométries soient restreints (car choisis autour des conditions nominales spécifiées par le constructeur) peut expliquer la difficulté à estimer leurs impacts sur la tension de pile. Les effets de la température et de la pression sont relativement plus prononcés que les effets des taux de stoechiométries. Ainsi, une augmentation de la température de pile de 40°C à 60°C entraîne une élévation de la tension comprise entre 0.8V et 1.1V environ pour la plage de courant étudiée. L'augmentation des pressions cathode et anode, de 0.8bar relatif à 1bar relatif, conduit aussi à une amélioration des performances électriques de la pile, de près de 0.3V.

## 2. Diagramme de Pareto

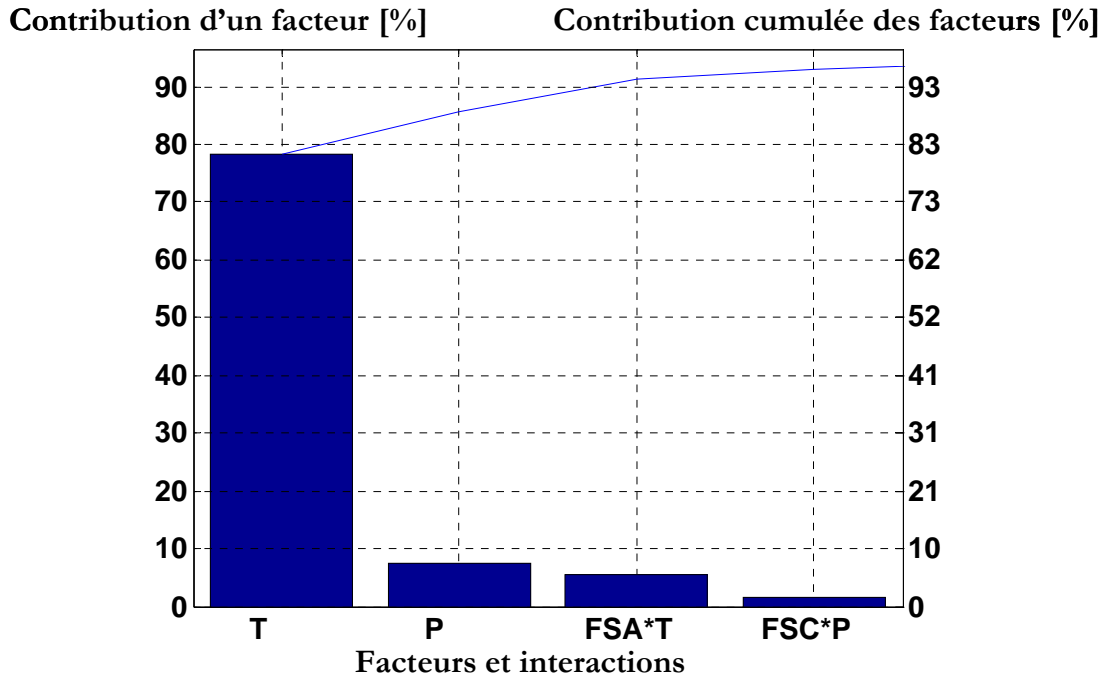


Figure IV- 11 : Diagramme de Pareto relatif à la tension de pile pour un courant de 120A

Le diagramme de Pareto permet de confirmer les résultats obtenus par les tracés des effets moyens et des interactions. Le calcul des contributions provient de l'analyse de la variance du modèle choisi pour décrire la variation de la réponse dans le domaine expérimental. Le diagramme permet d'isoler les facteurs par ordre de contribution décroissante. C'est ainsi que la température du stack apparaît (toujours dans le domaine d'étude choisi) comme le facteur à contrôler impérativement pour jouer sur les performances de la pile. La pression des réactifs, les interactions FSA×T et FSC×P ont des contributions moindres au niveau de tension.

### IV.4.2.2 Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique représente une aide à l'interprétation des résultats. Dans le cas présent, l'analyse statistique permet d'identifier les effets probablement « significatifs » ou « actifs » des facteurs. L'analyse statistique fait appel à la mise en œuvre de tests statistiques, procédures bien définies qui permettent de traduire à partir d'une probabilité la pertinence d'un modèle et le caractère significatif des effets moyens qu'il permet d'identifier [Kar04]. Nous utiliserons dans ce chapitre deux méthodes : la méthode de Daniel et l'analyse de la variance.

#### 1. Méthode de Daniel

Dans les études par criblage, les exigences économiques n'autorisent pas souvent les possibilités de répétition du plan d'expériences dans son intégralité. Ceci est d'autant plus vrai quand les mesures sont longues à réaliser. Ce constat a suscité depuis longtemps le développement de nombreuses méthodes autorisant une approche d'analyse statistique en l'absence de répétition, ce qui se traduit en anglais par la locution *Unreplicated Factorial Design*. Ainsi, la méthode de Daniel proposée en 1959 permet de tester graphiquement la normalité de la répartition des valeurs des effets [Gou96] [EXP05]. Pour cela, leurs valeurs sont reportées sur

l'axe des abscisses, alors que les ordonnées donnent une échelle de probabilités à distribution normale (obtenue par la transformation d'une échelle régulière linéaire de valeurs par utilisation de la fonction normale de répartition inverse). Si la répartition des valeurs d'effets est normale, les points ainsi reportés doivent s'aligner sur une droite. Si un effet ne vérifie pas cette condition, cela signifie qu'il s'éloigne de la normalité, et donc qu'il est susceptible d'être significatif. Le facteur ou l'interaction correspondant(e) peut donc être influent(e) dans ce cas.

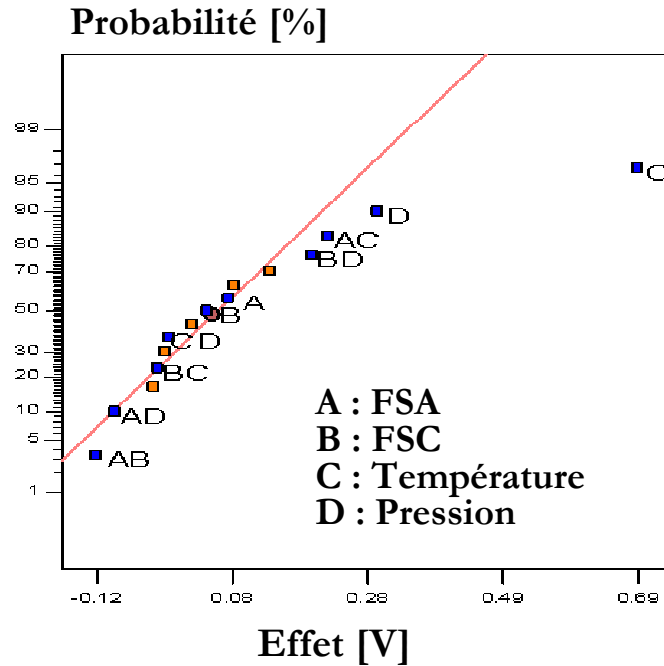


Figure IV- 12 : Graphique de Daniel pour la tension de pile délivrée à un courant de 60A

La Figure IV- 12 a été établie au moyen du logiciel Design-Expert [De6]. Celui-ci nous a permis de vérifier des résultats obtenus avec nos programmes propres développés sous Matlab [Mat<sup>TM</sup>]. Le logiciel Design-Expert n'a pas été conçu spécifiquement pour mener des analyses sur les PàC ; il offre néanmoins des possibilités intéressantes en termes de représentations graphiques particulières, telles que le graphe de Daniel.

La répartition des valeurs des effets est normale. Les points reportés sont presque alignés sur une droite. Les effets qui s'écartent de la droite et qui sont considérés comme « significatifs ou probablement actifs » sont : le facteur C (température) suivis du facteur D (pression) et des interactions AC (FSA  $\times$  T) et BD (FSC  $\times$  P). Ce graphique confirme donc l'interprétation des analyses graphiques précédemment menées.

#### Remarque :

*Il existe dans la littérature une autre méthode d'analyse statistique, la méthode de Lenth, qui est plus récente et qui consiste à estimer une pseudo erreur-type pour mettre en œuvre un test statistique dont le résultat se traduit par le tracé des limites de signification sur le tracé des graphes des effets [Exp05] [Kar04].*

## 2. Analyse de la variance (ANOVA)

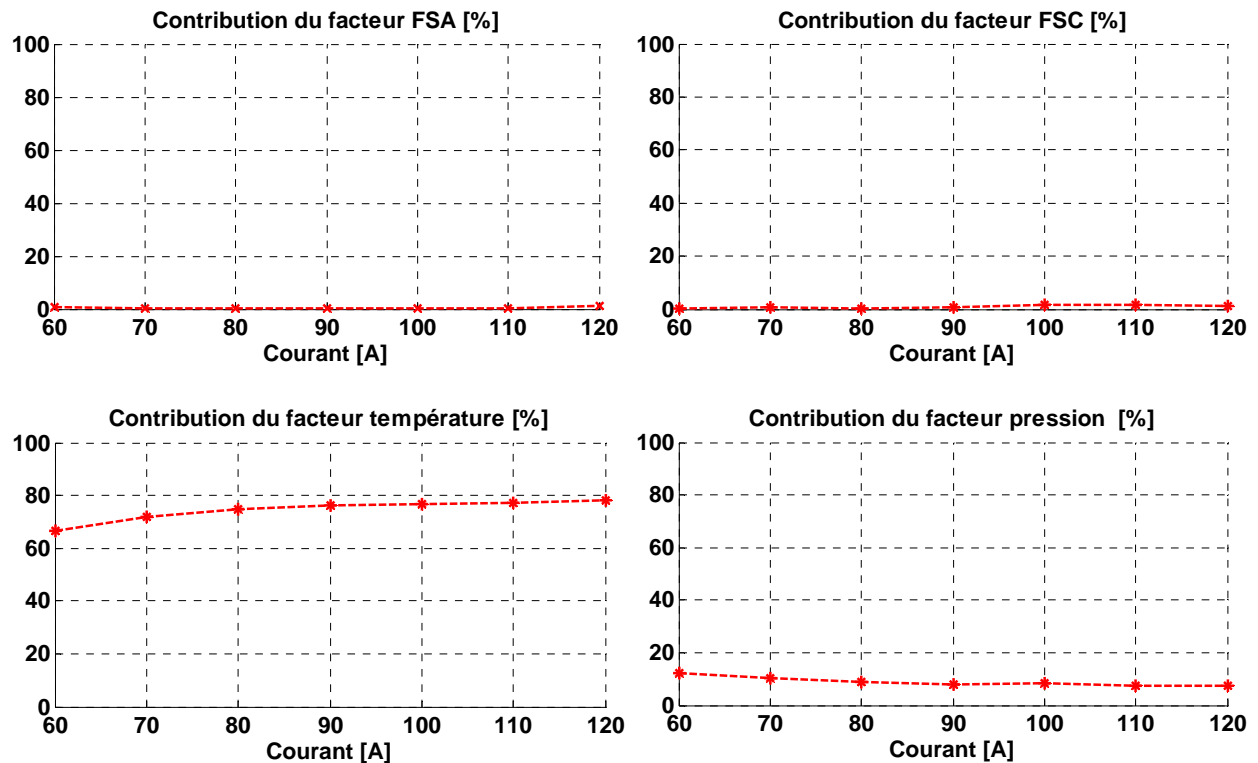
Au chapitre précédent, nous avons vu comment l'analyse de la variance permettait de tester l'effet d'un facteur par comparaison avec un autre.

Tableau IV- 5 Exemple d'ANOVA pour la tension de pile à un courant de 120A

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
FSA	1	0.0606	1.05	0.0606	1.52	0.2726
FSC	1	0.0695	1.2	0.0695	1.74	0.2441
T	1	4.4964	<b>78.28</b>	4.4964	112.67	<b>0.0001</b>
P	1	0.4268	<b>7.44</b>	0.4268	10.7	<b>0.0222</b>
FSA*FSC	1	0.0035	0.062	0.0035	0.09	0.7773
FSA*T	1	0.3234	<b>5.63</b>	0.3234	8.1	<b>0.036</b>
FSA*P	1	0.0016	0.028	0.0016	0.04	0.8488
FSC*T	1	0.0012	0.021	0.0012	0.03	0.8676
FSC*P	1	0.0868	1.51	0.0868	2.18	0.2003
T*P	1	0.0746	1.3	0.0746	1.87	0.2296
Erreur	5	0.1995	0.1995	0.0399		
Total	15	5.7442				

La première analyse de la variance avec interactions, réalisée pour un courant de 120A, nous montre l'effet très prépondérant du facteur température avec une contribution représentant 78% de la contribution totale. Celui-ci est suivi du facteur pression qui est significatif également. Par contre, les influences des deux facteurs de surstoechiométries anode et cathode sur la tension de pile sont faibles et non significatives. En ce qui concerne les interactions, on note la présence de l'interaction FSA × T.

Cette étude a été renouvelée le long de la courbe de polarisation, pour différentes valeurs de courant allant de 60A jusqu'à 120A par paliers de 10A.



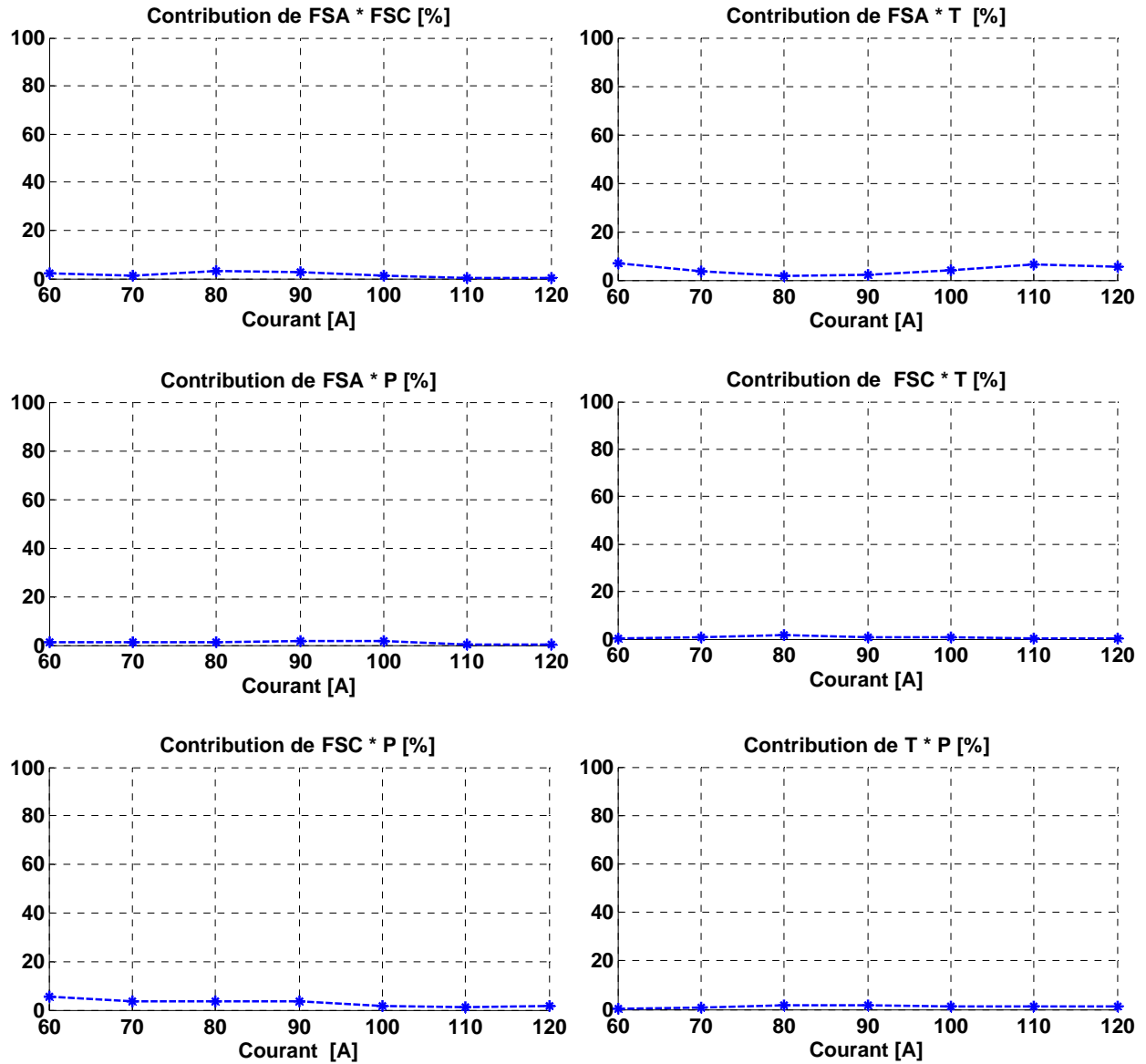


Figure IV- 13 : Graphes de contributions pour différents facteurs et interactions, sur une plage de courant allant de 60 à 120A

Le tracé des courbes de contribution pour différents courant de charge (Figure IV- 13) confirme l'importance de la température (contribution proche de 75%), de la pression ( $\approx 10\%$ ) et de l'interaction  $FSA \times T$  ( $\approx 5\%$ ) sur la variation de la tension de pile. La représentation des résultats du test de Fisher (Figure IV- 14) traduit le caractère significatif des effets des facteurs température et pression (seuil du test de Fisher - Snedecor fixé à 0.05) sur la plage de courant considérée. L'interaction  $FSA \times T$  apparaît quant à elle significative pour des valeurs de courants supérieures à 100A.

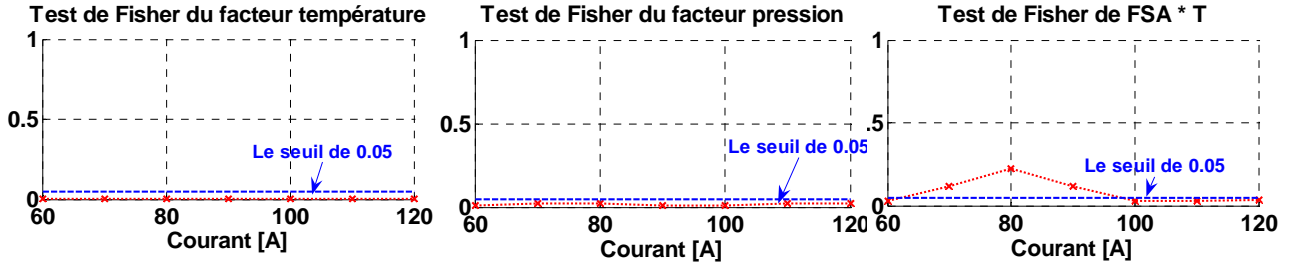


Figure IV- 14 : Tests de Fisher réalisés pour la température, la pression et l'interaction FSA×T

#### IV.4.2.3 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique des résultats consiste à estimer les  $p$  inconnues du modèle.

##### 1. Modèle empirique (statistique)

Les modèles additifs avec couplage sont associés aux études de classement et de comparaison des effets moyens des facteurs et des interactions (II-7). La forme générale du modèle s'écrit alors :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (\text{IV. 2})$$

Cette écriture reflète bien les objectifs de l'étude (détermination des effets et des interactions significatifs) en permettant l'identification du poids de chacun des niveaux des facteurs par le symbole  $\beta_i$  et du poids de chacune des interactions par le symbole  $\beta_{ij}$ .

La connaissance du nombre de facteurs  $k$  (ici,  $k=4$ ) et du nombre de modalités ( $m_i=2$  et  $m_j=2$ ) attribuées à chacun des facteurs et interactions permet d'obtenir immédiatement le nombre d'inconnues  $p$  :

$$p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1) + \sum_{j \neq i} (m_i - 1)(m_j - 1) \Rightarrow p = 11 \text{ inconnues}$$

La méthode relative à la construction du modèle a été décrite dans le Chapitre III. Elle est appliquée ici à la tension de pile  $U_{\text{pile}}$  et l'équation matricielle associée est la suivante :

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\text{pile}(I)} = & M + [E_{\text{FSA}(-)} \quad E_{\text{FSA}(+)}][\text{FSA}] + [E_{\text{FSC}(-)} \quad E_{\text{FSC}(+)}][\text{FSC}] \\ & + [E_{\text{T}(-)} \quad E_{\text{T}(+)}][\text{T}] + [E_{\text{P}(-)} \quad E_{\text{P}(+)}][\text{P}] \\ & + [\text{FSA}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSA}(-)\text{FSC}(-)} & I_{\text{FSA}(-)\text{FSC}(+)} \\ I_{\text{FSA}(+)\text{FSC}(-)} & I_{\text{FSA}(+)\text{FSC}(+)} \end{bmatrix} [\text{FSC}] + [\text{FSA}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSA}(-)\text{T}(-)} & I_{\text{FSA}(-)\text{T}(+)} \\ I_{\text{FSA}(+)\text{T}(-)} & I_{\text{FSA}(+)\text{T}(+)} \end{bmatrix} [\text{T}] \\ & + [\text{FSA}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSA}(-)\text{P}(-)} & I_{\text{FSA}(-)\text{P}(+)} \\ I_{\text{FSA}(+)\text{P}(-)} & I_{\text{FSA}(+)\text{P}(+)} \end{bmatrix} [\text{P}] + [\text{FSC}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSC}(-)\text{T}(-)} & I_{\text{FSC}(-)\text{T}(+)} \\ I_{\text{FSC}(+)\text{T}(-)} & I_{\text{FSC}(+)\text{T}(+)} \end{bmatrix} [\text{T}] \\ & + [\text{FSC}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSC}(-)\text{P}(-)} & I_{\text{FSC}(-)\text{P}(+)} \\ I_{\text{FSC}(+)\text{P}(-)} & I_{\text{FSC}(+)\text{P}(+)} \end{bmatrix} [\text{P}] + [\text{T}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{T}(-)\text{P}(-)} & I_{\text{T}(-)\text{P}(+)} \\ I_{\text{T}(+)\text{P}(-)} & I_{\text{T}(+)\text{P}(+)} \end{bmatrix} [\text{P}] \end{aligned} \quad (\text{IV. 3})$$



À partir des résultats expérimentaux, et des modes de calcul des effets et des interactions déjà évoqués dans les chapitres précédents, nous pouvons maintenant donner l'expression du modèle sous sa forme numérique.

$$\begin{aligned}\hat{U}_{pile(120A)} = & 28.7958 + 0.0615 \cdot [+1 \ -1][FSA] + 0.0659 \cdot [+1 \ -1][FSC] \\ & - 0.5301 \cdot [+1 \ -1][T] + 0.1633 \cdot [+1 \ -1][P] \\ & + 0.0149 \cdot [FSA]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [FSC] - 0.1422 \cdot [FSA]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [T] \\ & - 0.0100 \cdot [FSA]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [P] - 0.0088 \cdot [FSC]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [T] \\ & + 0.0737 \cdot [FSC]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [P] + 0.0683 \cdot [T]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [P]\end{aligned}\quad (IV. 4)$$

**Remarque :**

Les vecteurs  $[FSA]$ ,  $[FSC]$ ,  $[T]$  et  $[P]$  sont des indicateurs de niveau (Cf. III.2.5).

Une des hypothèses faites lors du choix du nombre de niveaux des facteurs, égal à deux pour chacun d'entre eux, implique une linéarité de ceux-ci à l'intérieur de l'intervalle  $[-1 \ 1]$ , exprimé en coordonnées centrées réduites ou valeurs codées. Leurs évolutions peuvent être représentées sous la forme de fonctions affines.

L'équation de la tension exprimée en valeurs réelles, c'est à dire avec des paramètres prenant leurs véritables valeurs (notées  $X_r$ ), est :

$$\begin{aligned}\hat{U}_{pile(120A)} = & 28.7958 - 0.0615 \times (20 \times FSA_r - 23) - 0.0659 \times (5 \times FSC_r - 11) \\ & + 0.5301 \times (0.1 \times T_r - 5) - 0.1633 \times (10 \times P_r - 9) \\ & - 0.016 \times (20 \times FSA_r - 23) \times (5 \times FSC_r - 11) \\ & + 0.14 \times 10^{-3} \times (20 \times FSA_r - 23) \times (0.1 \times T_r - 5) \\ & - 9.375 \times 10^{-3} \times (20 \times FSA_r - 23) \times (10 \times P_r - 9) \\ & - 6.875 \times 10^{-3} \times (5 \times FSC_r - 11) \times (0.1 \times T_r - 5) \\ & + 0.072 \times (5 \times FSC_r - 11) \times (10 \times P_r - 9) \\ & + 0.069 \times (0.1 \times T_r - 5) \times (10 \times P_r - 9)\end{aligned}\quad (IV. 5)$$

En choisissant de ne pas faire apparaître les interactions  $FSA \times FSC$ ,  $FSA \times T$ ,  $FSA \times P$  et  $FSC \times T$ , l'équation exprimée en valeurs réelles est donnée par :

$$\begin{aligned}\hat{U}_{pile(120A)} = & 39.99 - 1.23 \times FSA_r - 3.5695 \times FSC_r - 0.0091 \times T_r + 13.003 \times P_r \\ & + 3.6 \times FSC_r \times P_r + 0.069 \times T_r \times P_r\end{aligned}\quad (IV. 6)$$

## 2. Problème de la qualité descriptive du modèle

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats, le coefficient de détermination  $R^2$  est calculé (II.7.2.2). Nous rappelons ici d'une part que plus  $R^2$  est grand, meilleur est le modèle. Et d'autre part que si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnues du système, le coefficient  $R^2$  est toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté  $R^2_a$  a été introduit. De même que pour  $R^2$ , le meilleur modèle sera obtenu pour  $R^2_a$  maximum.

Tableau IV- 6 : Exemples de résultats de calcul des coefficients  $R^2$  et  $R^2_a$

	Pour I=60A	Pour I=120A
le coefficient $R^2$	0.9981	0.9639
le coefficient $R^2_a$	0.9708	0.9029

Ici, les valeurs du facteur de détermination  $R^2$  sont très proches de 1, ce qui reflète l'excellente qualité du modèle. De même, les valeurs du coefficient de détermination ajusté indiquent que le modèle postulé est aussi bien ajusté.

## 3. Analyse des résidus

L'analyse des résidus a pour objectif de tester la validité d'un modèle de régression. Elle permet de déceler les défaillances d'un modèle.

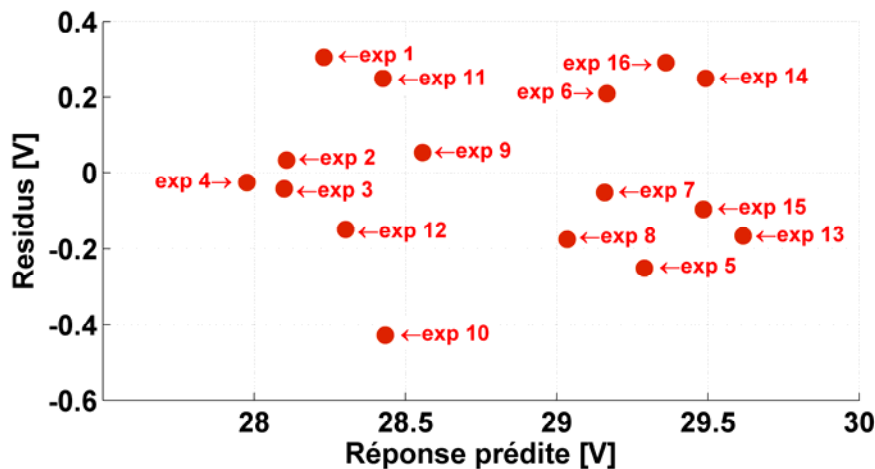


Figure IV- 15 : Tracé des résidus en fonction de la valeur de la réponse calculée à partir du modèle.

L'axe horizontal du graphe de la Figure IV- 15 matérialise la variation de la réponse calculée à partir de la forme canonique du modèle donnant la réponse prédite (II. 7). L'axe vertical matérialise la variation des résidus, définis par la différence entre la valeur observée et la valeur calculée par le modèle, pour chacun des traitements du PE.

L'analyse du graphe est assez simple. En effet, il s'agit de vérifier que la représentation des résidus ne laisse apparaître aucune structure géométrique particulière (droite par exemple).

#### IV.4.2.4 Bilan et conclusion quant à l'influence des paramètres T, P, FSA et FSC sur la tension de pile

Les résultats de cette étude nous permettent de distinguer les facteurs importants, qui ont des effets significatifs sur la tension dans le domaine expérimental choisi, de ceux qui peuvent être négligés. Les paramètres importants sont la température du stack (T) et la pression des gaz réactifs (P). Les paramètres négligeables sont ici les surstoéchiométries FSA et FSC. En outre, un couplage fort entre FSA et la température ( $FSA \times T$ ) a été détecté. Ce premier plan de criblage met bien en évidence les paramètres qui ont peu d'influence sur le système étudié et permet de choisir au mieux ceux qui semblent les plus intéressants pour une étude ultérieure plus précise.

#### IV.4.3 PLAN COMPLET POUR L'ETUDE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE (P ET T)

Afin d'identifier plus précisément les influences de la température et de la pression de gaz sur le rendement électrique de la PàC, un deuxième plan d'expérience est mis en œuvre. Dans cette deuxième étude par PE, les facteurs considérés ne sont plus que la pression des gaz (P) et la température de pile (T) (avec 3 niveaux pour la pression et 4 niveaux pour la température). Les niveaux adoptés pour les facteurs se résument dans le Tableau IV- 7. La réponse  $U_{stack}$  demeure la tension délivrée par la pile pour différents courants.

Tableau IV- 7 : Niveaux des facteurs adoptés

Facteurs	Niveaux			
	(i=1)	(i=2)	(i=3)	(i=4)
P	0.6 bar rel.	0.8 bar rel.	1 bar rel.	
T	30°C	40°C	50°C	60°C

Les résultats utiles issus des courbes de polarisation sont choisis parmi tous les essais statiques disponibles enregistrés en 2004.

Tableau IV- 8 : Plan complet pour les facteurs P et T ; résultats d'essais pour différents courants de la courbe de polarisation.

N° exp	Nspact	P	T	$U_{stack}$ à 50A	$U_{stack}$ à 60A	$U_{stack}$ à 70A	$U_{stack}$ à 80A	$U_{stack}$ à 90A	$U_{stack}$ à 100A
1	95	1	1	31.59	30.90	30.20	29.66	29.11	28.46
2	98	1	2	32.16	31.58	31.01	30.35	29.69	29.17
3	100	1	3	32.57	31.74	31.22	30.70	30.16	29.62
4	108	1	4	32.81	32.17	31.57	30.97	30.38	29.80
5	94	2	1	31.98	31.26	30.53	29.88	29.24	28.80
6	97	2	2	32.27	31.69	31.11	30.62	30.13	29.43
7	99	2	3	32.69	32.09	31.50	30.98	30.47	29.95
8	107	2	4	33.27	32.52	31.77	31.346	30.91	30.42
9	113	3	1	31.60	30.98	30.43	29.88	29.31	28.74
10	83	3	2	32.23	31.47	30.72	30.20	29.68	29.10
11	85	3	3	32.86	32.14	31.49	30.84	30.36	29.89
12	106	3	4	33.11	32.59	32.06	31.57	31.09	30.64

## 1. Graphe des effets moyens

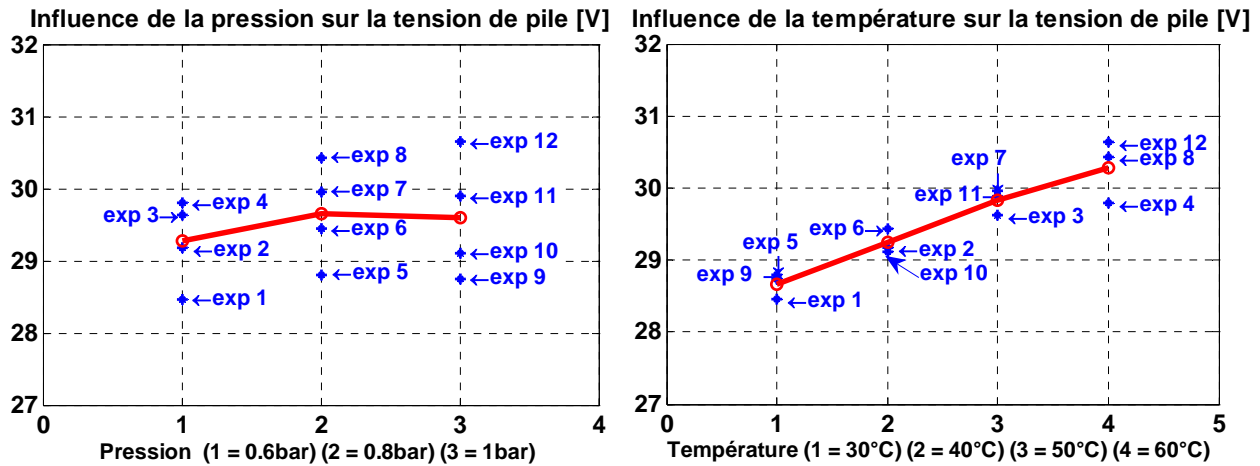


Figure IV- 16 : Tracés des effets moyens pour un courant de 100A

L'analyse des graphes des effets moyens (Figure IV- 16) montre clairement l'effet de la température car une augmentation de la température de pile (de 30°C à 60°C) mène à une augmentation de la tension de pile. Par contre, en ce qui concerne le facteur pression, une augmentation de 0.6bar à 0.8bar conduit à une augmentation de la tension de pile, alors qu'une augmentation de 0.8 à 1 bar mène à une légère diminution des performances électriques de la pile. De plus, avec trois niveaux pour le facteur pression et quatre niveaux pour le facteur température, l'hypothèse de linéarité des facteurs considérés peut être examinée.

## 2. Effets de la pression et de la température pour différents courants

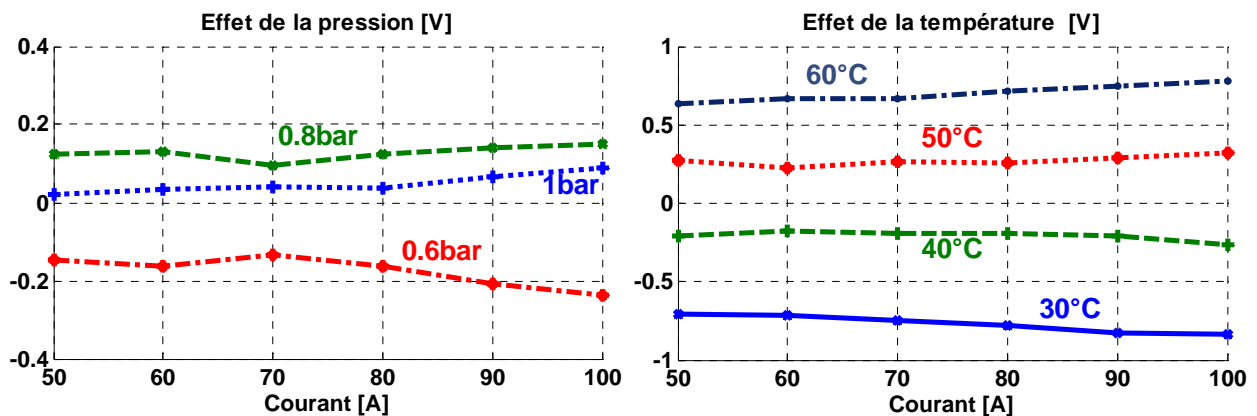


Figure IV- 17 : Tracés des effets moyens pour des courants compris entre 50 à 100A.

L'analyse des résultats faite sur une portion de la courbe de polarisation, entre 50 et 100A, confirme l'effet très important de la température comparé à celui de la pression. Nous pouvons aussi à nouveau remarquer la linéarité du facteur température et la non linéarité du facteur pression dans le domaine expérimental choisi.

### 3. Diagramme de Pareto

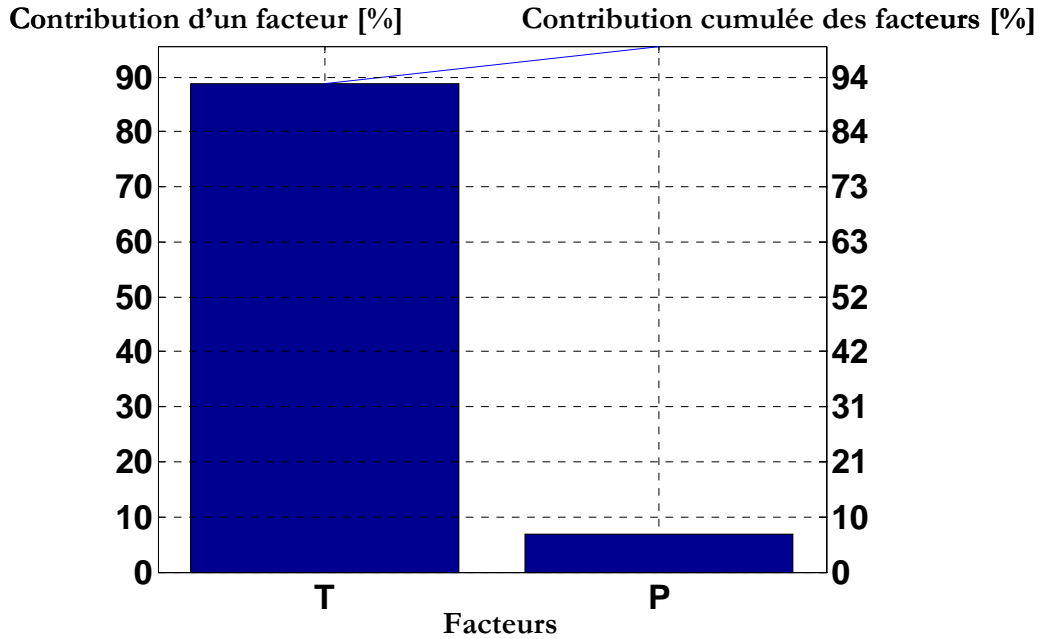


Figure IV- 18 : Diagramme de Pareto pour un courant de pile de 100A

Le diagramme de Pareto relatif à la tension de pile obtenue pour un courant de 100A permet de distinguer nettement le rôle de la température, facteur qui à lui seul contribue à environ 90% de la variation de la réponse.

#### IV.4.3.1 Analyse statistique

L'analyse statistique nécessite la mise en œuvre de tests appropriés. Ces derniers constituent des procédures bien définies et souvent normalisées afin d'apporter, généralement sous la forme d'une probabilité, un élément de réponse par rapport à une hypothèse émise.

##### 1. L'analyse de la variance

L'ANOVA et en particulier le test de Fisher-Snedecor vont nous indiquer si le modèle permet d'établir une relation causale entre la variation des facteurs et la réponse ou si, à contrario les changements observés sur la réponse dépendent plutôt d'une fluctuation aléatoire dans le domaine expérimental considéré.

Il s'agit en pratique de décomposer la variabilité selon (au moins) deux critères :

- la variabilité non expliquée ou résiduelle, entre un terme estimé et la vraie valeur mesurée. Elle est notée  $CM_r$ . Cette variabilité se retrouve dans l'erreur  $\epsilon$  du modèle.
- la variabilité expliquée par le modèle, notée  $CM_a$  par exemple pour la variance due au facteur A. Cette variabilité se retrouve alors dans le modèle au niveau du coefficient  $\beta$  relatif au facteur A.

En pratique, la valeur du rapport  $CM_a/CM_r$  obtenu est comparée à une loi de F, en se donnant un risque  $\alpha$  (cf. II.6.5). Si la valeur obtenue est trop grande, l'effet du facteur A est déduit.

Tableau IV- 9 : Exemple d'ANOVA sans interaction appliquée à la tension de pile pour un courant de 100A.

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
P	2	0.3486	6.95	0.1743	4.77	0.0577
T	3	4.4454	88.67	1.4818	40.51	0.0002
Erreur	6	0.2195	4.38	0.0365		
Total	11	5.0136				

Le Tableau IV- 9 est un exemple de résultats d'ANOVA sans interaction, obtenus pour une valeur du courant de 100A. Les valeurs calculées pour F<sub>obs</sub> et pour le test de Fisher confirment le caractère très significatif de la variable température.

## 2. Contributions

La figure ci-dessous (Figure IV- 19) représente les courbes de contribution des facteurs pression et température, le long de la courbe de polarisation. Les contributions des facteurs pression et température sont quasiment stables pour des courants compris entre 50 et 100A. La contribution de la température à la tension est très majoritaire (près de 90%).

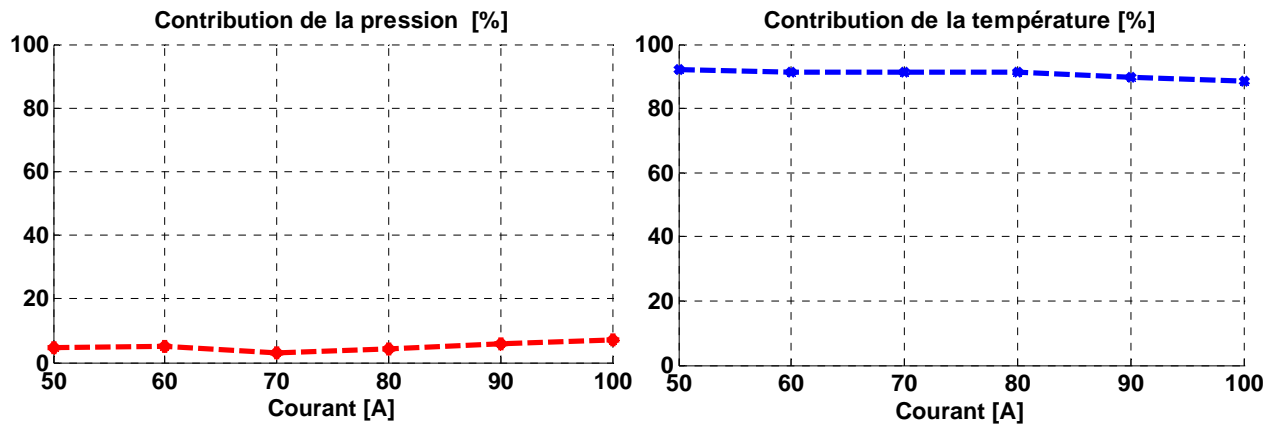


Figure IV- 19 : Graphes de contribution des facteurs.

### IV.4.3.2 Analyse mathématique

Comme dans tout ce chapitre, l'analyse mathématique consiste en premier lieu à estimer les p inconnues du modèle.

#### 1. Modèle empirique

Le modèle matriciel exprimant la tension de la PàC en fonction de la pression et de la température s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_{\text{stack}(I)} &= M + [E_{P(1)} \quad E_{P(2)} \quad E_{P(3)}][P] + [E_{T(1)} \quad E_{T(2)} \quad E_{T(3)} \quad E_{T(4)}][T] \\
 \hat{U}_{\text{stack}(100A)} &= 29.506 + [-0.238 \quad 0.1487 \quad 0.089][P] + [-0.835 \quad -0.264 \quad 0.318 \quad 0.782][T]
 \end{aligned}
 \tag{IV. 7}$$

Exemple de calcul pour un courant de 100A :

Pour P : niveau 3 = 1bar

Pour T : niveau 4 = 60°C

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + [-0.238 \quad 0.1487 \quad 0.089][P] + [-0.835 \quad -0.264 \quad 0.318 \quad 0.782][T]$$

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + [-0.238 \quad 0.148 \quad 0.089] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + [-0.835 \quad -0.264 \quad 0.318 \quad 0.782] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV. 8})$$

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + 0.089 + 0.782 = 30.378 \quad (\text{Modèle})$$

$$U_{\text{stack}(100A)} = 30.641 \quad (\text{Mesure})$$

$$\varepsilon = U_{\text{stack}(100A)} - \hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 0.263$$

## 2. Qualité du modèle ( $R^2$ , $R_a^2$ )

Il convient maintenant de considérer les tests statistiques et les coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2$  ajusté ( $R_a^2$ ), comme des outils d'aide à la décision. En effet, la seule observation des équations obtenues ne permet pas de conclure sur la qualité du modèle retenu.

Ainsi, dans notre étude, pour  $I=100A$ , nous avons :  $R^2 = 0.9542$  et  $R_a^2 = 0.9370$ .

D'après les résultats relatifs aux coefficients de détermination  $R^2$ ,  $R_a^2$ , pour des courants allant de 50A jusqu'à 100A, la qualité descriptive du modèle est très satisfaisante.

### IV.4.4 PLAN COMPLET RESTREINT (2 NIVEAUX POUR T / 3 NIVEAUX POUR P)

Afin de diminuer encore le nombre d'essais, et pour tenir compte des dernières observations concernant la linéarité du facteur T (température de pile) et la non linéarité du facteur P (pression des gaz), nous choisissons de ramener le nombre de niveaux à deux pour le facteur température et de conserver trois niveaux pour le facteur pression. Les niveaux adoptés pour les facteurs sont donnés dans le Tableau IV- 10.

Tableau IV- 10 : Niveaux adoptés pour les facteurs dans le plan complet restreint P, T

Facteurs	Niveau		
	(i=1)	(i=2)	(i=3)
P	0.6 bar rel.	0.8 bar rel	1 bar rel.
T	30°C	60°C	

#### IV.4.4.1 Analyse graphique

Le PE étudié est un plan factoriel complet à 2×3 traitements.

Tableau IV- 11 Plan complet restreint P, T (2×3) ; résultats d'essais pour six courants

N° exp	N° essai	P	T	$U_{stack}$ à 50A	$U_{stack}$ à 60A	$U_{stack}$ à 70A	$U_{stack}$ à 80A	$U_{stack}$ à 90A	$U_{stack}$ à 100A
1	95	1	1	31.59	30.90	30.20	29.66	29.11	28.46
2	108	1	2	32.83	32.17	31.57	30.97	30.38	29.80
3	94	2	1	31.98	31.26	30.53	29.88	29.24	28.80
4	107	2	2	33.27	32.52	31.77	31.34	30.91	30.42
5	113	3	1	31.60	30.98	30.43	29.88	29.31	28.74
6	106	3	2	33.11	32.59	32.06	31.57	31.09	30.64

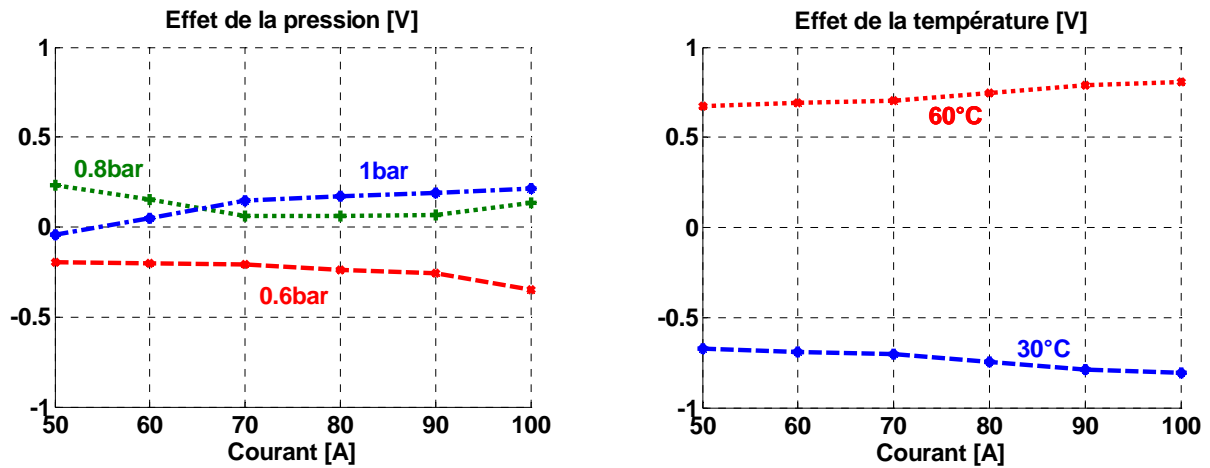


Figure IV- 20 : Tracés des effets le long de la courbe de polarisation

Il faut noter que les résultats obtenus au moyen du plan complet restreint P, T sont proches de ceux issus de la dernière étude (plan complet 3×4 niveaux). Le paramètre température représente ainsi environ 90% du total des contributions et il est très significatif (Figure IV- 18). Le diagramme de Pareto confirme cela.

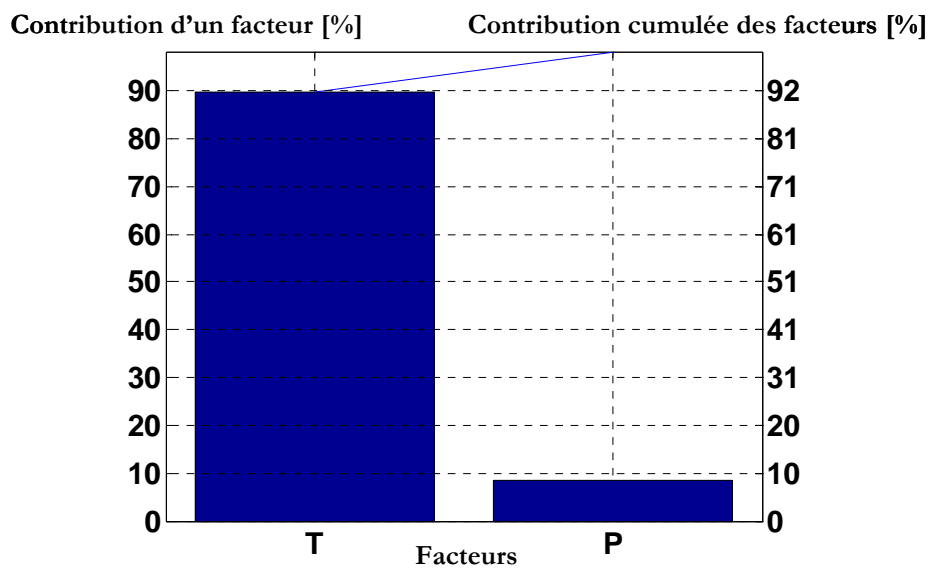


Figure IV- 21 : Diagramme de Pareto relatif à la tension de pile pour un courant de 100A



#### IV.4.4.2 Analyse statistique

##### 1. ANOVA

Le Tableau IV- 12 est un exemple de résultats d'ANOVA sans interaction réalisée pour une valeur de courant de 100A.

Tableau IV- 12 : Exemple d'ANOVA sans interaction effectuée pour un courant de 100A

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>obs</sub>	Probabilité
P	2	0.3677	8.4	0.1838	4.68	0.1762
T	1	3.9272	89.8	3.9272	99.88	0.0099
Erreur	2	0.0789	1.8	0.0393		
Total	5	4.3736				

##### 2. Contributions

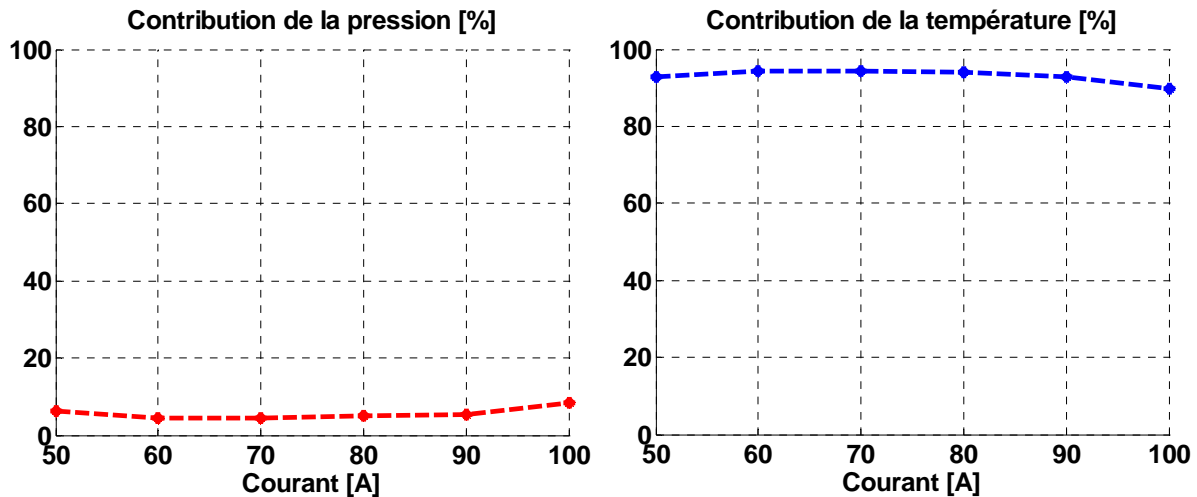


Figure IV- 22 : Tracés des contributions des facteurs dans le cadre du plan complet (2x3)

En ne choisissant d'adopter que deux modalités pour le paramètre température, nous aboutissons aux mêmes conclusions que celles obtenues à l'issu du plan complet (4x3), à savoir un effet prépondérant et très significatif du facteur température par rapport à celui de la pression. L'étude de linéarité des facteurs réalisée par le plan (4x3) a été déterminante car elle a permis de mettre en évidence la linéarité du facteur température et la non linéarité du facteur pression dans le domaine expérimental choisi.

#### IV.4.4.3 Analyse mathématique

Le modèle matriciel de la tension de la PàC en fonction de la pression et de la température s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\hat{U}_{\text{stack}(I)} &= M + [E_{P(1)} \quad E_{P(2)} \quad E_{P(3)}] [P] + [E_{T(1)} \quad E_{T(2)}] [T] \\ \hat{U}_{\text{stack}(100A)} &= 29.4798 + [-0.347 \quad 0.133 \quad 0.2137] [P] + [-0.809 \quad 0.809] [T]\end{aligned}\quad (\text{IV. 9})$$

avec :

$R^2 = 0.9816$  (pour  $I=100A$ )

$R^2_a = 0.9694$  (pour  $I=100A$ )

#### IV.4.5 INTERPRETATIONS PHYSIQUES

Dans le domaine expérimental considéré, les courbes de contributions soulignent l'importance majeure du facteur température sur le niveau de tension atteint par la PàC. Le facteur pression joue aussi un rôle non négligeable dans l'obtention de meilleures performances, mais à un degré moindre par rapport à la température, ce qui peut aussi s'expliquer par la plage de pression explorée relativement étroite.

L'importance capitale du facteur température dans la gestion des PàC est à présent bien connue. La température apparaît d'ailleurs au sein des modèles physiques de pile, dans bon nombre d'équations qui gouvernent son fonctionnement. Ainsi, dans le modèle proposé par J.C.Amphlett [Amp95a, Amp95b], on constate que le paramètre température intervient à plusieurs niveaux dans l'expression de la tension de sortie d'une cellule  $V_{\text{cell}}$  : dans le calcul du potentiel à vide  $E_{\text{th}}$ , (lié à l'équation de Nernst), dans les équations envisageables pour exprimer les surtensions d'activation  $\eta_{\text{act}}$  (liées à l'équation de Butler-Volmer) mais aussi dans l'expression de la chute ohmique  $\eta_{\text{ohmic}}$ .

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{th}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}}$$

avec :

$$E_{\text{th}} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \times (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (\text{IV. 10})$$

$$\eta_{\text{act}} = \xi_1 + \xi_2 T_{\text{stack}} + \xi_3 T_{\text{stack}} \times \ln(CO_2^*) + \xi_4 T_{\text{stack}} \times \ln(i)$$

$$\eta_{\text{ohmic}} = -i \times R_{\text{int}} = -i \times (\xi_5 + \xi_6 T_{\text{stack}} + \xi_7 i)$$

et :

$$\xi_1, \xi_4, \xi_6 < 0 \quad \text{et} \quad \xi_2, \xi_3, \xi_5, \xi_7 > 0$$

- Différents essais réalisés au L2ES sur les piles ZSW 100W et 500W ont montré qu'une augmentation de la température de pile de 30°C à 60°C (pour une humidité relative constante de 100% en amont du stack côté air et une température de rosée de 25°C) se traduisait par des performances plus élevées.
- La chute de tension ohmique  $\eta_{\text{ohmic}}$  varie aussi en fonction de la température. Ainsi, les relevés par spectrométrie d'impédance réalisés au L2ES sur des stacks ZSW comportant trois cellules mettent en évidence une augmentation de la résistance interne liée à l'assèchement de la membrane au-delà d'une température de pile de 60°C environ (et pour des conditions d'humidification des gaz identiques) [Can05 rapport interne]. Le chapitre VI aborde ce problème.

En ce qui concerne le facteur pression, d'une manière générale, une élévation de son niveau permet d'améliorer les performances de la pile, mais au prix d'un apport d'énergie supplémentaire nécessaire pour comprimer l'air. L'amélioration des performances de la pile en fonction de l'augmentation de la pression se traduit dans les modèles physiques au niveau de l'expression du potentiel réversible et dans l'écriture des surtensions d'activation. Au niveau de la gestion de l'eau dans la pile, une augmentation de la pression peut rendre son évacuation hors de la pile plus difficile, entraîner des problèmes de diffusion des réactifs et faire baisser la tension par noyage des électrodes.

L'étude menée dans ce chapitre a montré que, dans le domaine expérimental retenu, les taux de surstoechiométrie ont peu, voire pas d'impact sur les performances de la PàC. Des interactions significatives entre les surstoechiométries et les facteurs température, pression ont cependant pu être décelées.

Des variations opérées sur les facteurs de surstoechiométrie peuvent avoir des impacts assez différents sur le rendement électrique de la PàC. Les cellules de PàC doivent être alimentées en gaz réactifs à des stoechiométries supérieures à l'unité afin qu'une homogénéité de la distribution des fluides soit assurée au sein de la pile. Pour de faibles surstoechiométries, des gouttelettes d'eau liquide risquent d'obstruer les canaux d'écoulement ou les couches de diffusion, ce qui conduit à des variations dans les tensions de cellules. A contrario, et particulièrement aux températures de pile élevées, des surstoechiométries trop élevées couplées à des gaz réactifs insuffisamment humidifiés peuvent dessécher les cœurs de pile. D'autre part, les consommations plus élevées du compresseur mènent potentiellement à une moins bonne efficacité (rendement) du système PàC.

On le voit, le choix des conditions de fonctionnement liant stoechiométries, pression des gaz, température de stack (voire humidités des réactifs) n'est pas une chose aisée, compte tenu de la diversité des phénomènes physiques mis en jeu dans les piles et de leurs couplages potentiels.

## IV.5 OPTIMISATION DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA PAC

---

Le but de l'optimisation menée ici consiste à trouver les niveaux des paramètres surstoechiométries (FSA et FSC), température de pile (T) et pressions des réactifs (P) qui mènent à la tension de la PàC la plus élevée pour des courants donnés. Chaque paramètre est supposé linéaire entre les limites inférieures et supérieures du domaine expérimental (Tableau IV- 313). Le problème de programmation linéaire satisfaisant quelques contraintes d'égalité peut être résolu par exemple grâce à la fonction linprog de Matlab<sup>TM</sup>, dont l'algorithme est basé sur les méthodes LIPSOL (Linear Interior Point Solver) et Simplexe.

Pour réaliser l'optimisation des conditions de fonctionnement, nous nous plaçons tout d'abord dans le cadre du premier plan complet mis en œuvre, plan dans lequel les facteurs FSA, FSC, P et T comportent chacun deux niveaux (-1 et +1, exprimés en valeurs centrées réduites).

Le problème d'optimisation peut être posé comme suit :

Trouver  $X = [FSA_r \quad FSC_r \quad T_r \quad P_r]$  qui minimise la fonction suivante, issue du modèle relatif au premier plan complet :

$$f(X) = -(M + E_{FSA} \times FSA_r + E_{FSC} \times FSC_r + E_T \times T_r + E_P \times P_r) \quad (IV. 11)$$

Avec M qui est la moyenne arithmétique des réponses et  $E_{FACTEUR}$  l'effet du facteur considéré. La solution X est alors fonction des contraintes ci-dessous :

$$\begin{cases} 1.1 \leq FSA_r \leq 1.2 \\ 2 \leq FSC_r \leq 2.4 \\ 40 \leq T_r \leq 60 \\ 0.8 \leq P_r \leq 1 \end{cases}$$

Par exemple, pour un courant de charge de 120A, nous devons trouver X qui minimise la fonction :

$$f(X) = -26.815 + 1.23 \times FSA_r + 0.3295 \times FSC_r - 0.053 \times T_r - 1.633 \times P_r \quad (IV. 12)$$

La Figure IV- 23 présente les résultats de l'optimisation multi-paramétrique réalisée pour le premier PE et pour différentes valeurs de courant de charge.

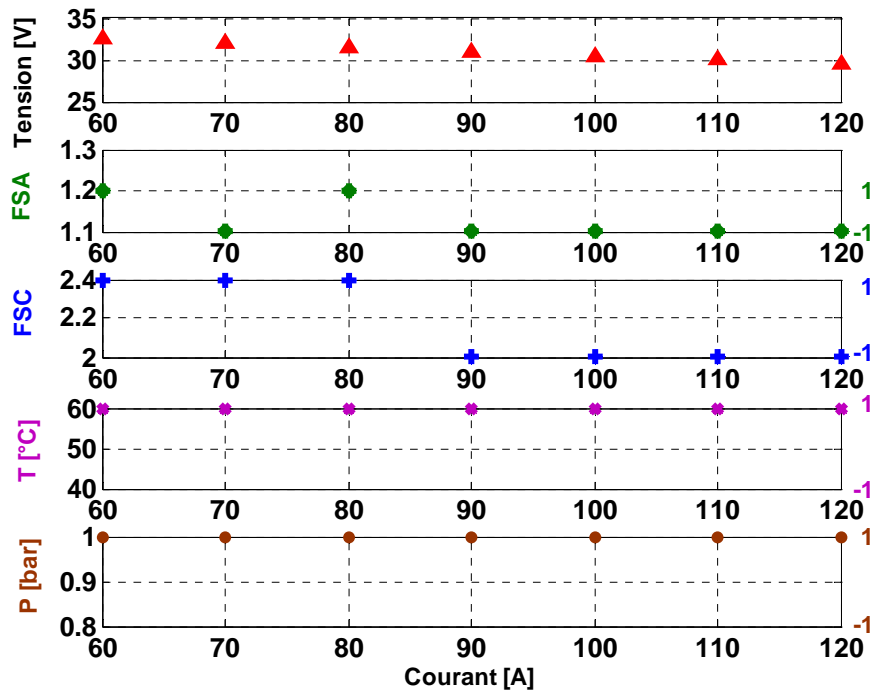


Figure IV- 23 : Résultats de l'optimisation des conditions de fonctionnement, réalisée dans le cadre du premier PE de l'étude

(affichage de la tension maximale atteinte par la PàC pour des jeux optimaux de paramètres et pour différents courants de charge)

Les résultats concernant la température de pile et la pression des gaz sont, du point de vue physique, sans réelle surprise. Dans le domaine expérimental considéré, des températures de stack et des pressions élevées mènent à des performances électriques plus élevées de la PàC. Les

résultats obtenus en ce qui concerne les taux de surstoechiométrie peuvent être plus intéressants, même si le caractère peu significatif des facteurs a déjà été relevé.

Un second processus d'optimisation est employé dans le cas du troisième PE, le plan complet P, T restreint (Figure IV- 24). Le paramètre pression ayant trois niveaux (1, 2 et 3 en valeur codées), deux optimisations sont d'abord faites sur les différents domaines [1, 2] et [2, 3]. Puis, les deux résultats intermédiaires sont comparés et la combinaison des paramètres physiques menant à la tension de PàC la plus élevée est finalement retenue.

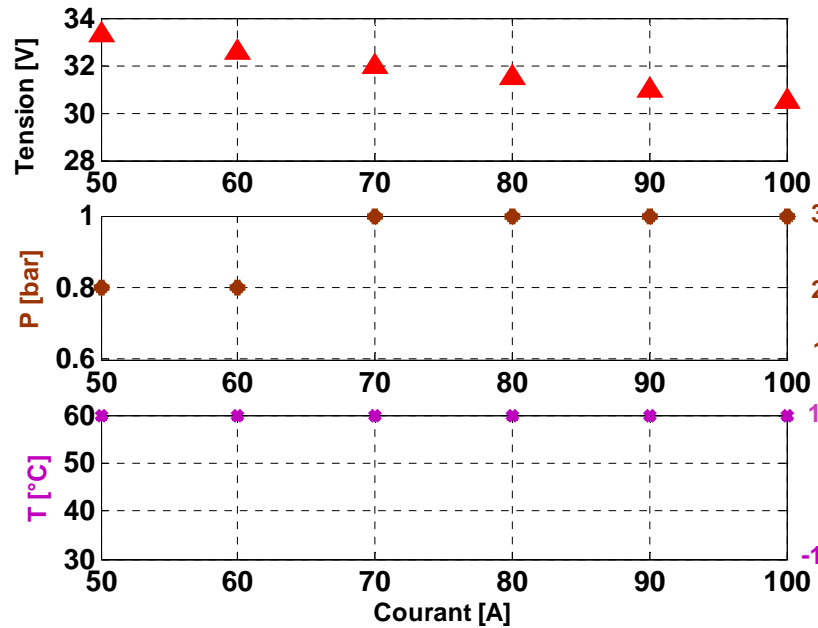


Figure IV- 24 : Résultats de l'optimisation réalisée dans le cadre du plan complet restreint P, T  
(affichage de la tension de pile maximale atteinte et des valeurs de paramètres y conduisant, en fonction de différents courants de charge)

## IV.6 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Un ensemble de courbes de polarisation a été relevé sur une pile Helion 5kW en 2004 dans diverses conditions de température de stack, de pression des gaz et de surstoechiométries. Afin d'analyser les impacts des facteurs physiques sur la tension de PàC, des courbes de polarisation ont été sélectionnées parmi tous les essais statiques disponibles en appliquant la méthodologie des PE et des courbes « manquantes » ont été relevées. Un premier plan factoriel complet de 16 expériences (avec quatre facteurs possédant deux niveaux chacun) a été établi afin d'obtenir un premier aperçu quant aux impacts respectifs des quatre facteurs sur les performances de la PàC. Différentes analyses graphiques, statistiques et mathématiques ont été effectuées pour calculer les effets et les contributions respectives des paramètres physiques. Les effets dominants de la température de stack et de la pression des gaz ont été détectés. Un deuxième PE comportant 12 expériences et mettant en jeu les deux facteurs (avec 3 niveaux pour la pression et 4 niveaux pour la température) a alors été mis en oeuvre afin d'identifier plus précisément les influences de la température et de la pression de gaz sur le rendement électrique de la PàC. Cette étude a souligné la linéarité et la non-linéarité respective des facteurs température et pression, dans le domaine

expérimental considéré. Un troisième PE ne nécessitant que 6 expériences a ensuite été proposé : il mettait en jeu les deux mêmes facteurs, avec 3 niveaux pour la pression et 2 niveaux pour la température. Les résultats du deuxième et troisième PE ont donné lieu à des résultats similaires, ce qui a montré que le nombre d'expériences nécessaires pouvait être réduit par le plan restreint adopté. Des optimisations des conditions de fonctionnement de la PàC menant à des rendements électriques plus élevés ont finalement été réalisées.

Le travail présenté montre que la méthode des PE, avec ses outils statistiques et de modélisation de l'expérience, peut être un moyen pertinent pour analyser une série d'essais menés sur une PàC. La méthodologie des PE permet ensuite de déterminer les conditions opératoires les plus favorables à la PàC. L'originalité et l'intérêt pratique des méthodologies, des outils logiciels développés peuvent être mis en avant car les travaux ont été spécifiquement réalisés dans le cadre d'une application PàC. Ainsi, les évolutions des contributions des facteurs ont-elles été affichées en fonction du courant de charge. Il serait par la suite particulièrement intéressant de mettre en œuvre et d'étendre la démarche proposée dans le cadre d'études faisant intervenir par exemple différents niveaux d'humidité pour les gaz réactifs.

L'originalité de cette étude réalisée suite au projet SPACT réside également dans le niveau de puissance conséquent de la PàC étudiée (5kW) et des contraintes expérimentales qui en découlent.



Figure IV- 25 : Photographie du banc Helion 10kW et de la pile 5kW



# Chapitre V

## Analyse d'un essai d'endurance par la méthode des surfaces de réponse



# Chapitre V

---

## Analyse d'un essai d'endurance par la méthode des surfaces de réponse

### V.1 INTRODUCTION

---

Les progrès réalisés sur les piles à combustibles (PàC), au cours des années 90 et jusqu'à nos jours, ont permis d'entrevoir leur utilisation potentielle dans de nouveaux domaines, tels que ceux des ordinateurs portables, des cogénérateurs stationnaires et des véhicules. Cependant, ces différents objets équipés de PàC demeurent encore bel et bien des prototypes et leur viabilité industrielle à grande échelle se heurte de plein fouet à l'un des grands points d'interrogation qui subsiste sur cette technologie : la durée de vie. Celle-ci est notamment sujette aux conditions d'utilisation de la pile, à la taille de son empilement. Aujourd'hui, de nombreux stacks présentent une espérance de durée de vie de l'ordre du millier d'heures. Un certain nombre de laboratoires ont ainsi communiqué ces dernières années sur des essais d'endurance réalisés sur des périodes de 1000 - 2000 heures [Smo05] [Esc05] [Lui06]. Pour devenir intéressantes dans le domaine des applications embarquées, les PàC doivent atteindre une durée de vie de 5000h pour l'automobile et de 20000 à 40000 heures dans le cas des transports en commun. Les objectifs ne sont pas encore atteints.

Le L2ES et l'INRETS mènent ensemble des travaux visant à contribuer à l'amélioration des performances des générateurs PAC en termes de durée de vie et de fiabilité. Le but principal est de rechercher et d'assurer pour la PàC des conditions de fonctionnement optimales, conduisant à des rendements élevés au niveau du système mais aussi à une fiabilité et à une longévité accrues. Dans cette optique, les choix technologiques concernant les divers auxiliaires nécessaires (organes de conditionnement des réactifs, convertisseurs électroniques, éléments de stockage tampon de l'énergie...) doivent être évalués et adaptés afin de placer la PàC dans le meilleur environnement physique possible. Parmi les différentes contraintes liées à l'application PàC, certaines peuvent être identifiées comme des points clés vis-à-vis de l'endurance : la dynamique de courant, la température de fonctionnement, les niveaux de polluants dans les gaz. Les impacts de ces paramètres sur le vieillissement de la pile sont étudiés à Belfort grâce à l'ensemble des équipements disponibles sur la plateforme d'essais. Un programme de recherche a

été initié (contrat DRIRE Franche-Comté 01 Y 0044-02) et la première phase a été consacrée à l'étude d'une pile PEM 100W (pile BZ100-1), dotée de trois cellules, et fonctionnant en régime stationnaire pendant 1000 heures dans des conditions proches de son régime nominal. Cette première expérience sert à présent d'essai de référence aux autres études qui sont menées sur d'autres piles 100W similaires et placées dans différents états opératoires.

Le travail présenté dans ce chapitre vise à mener une analyse expérimentale du premier essai d'endurance réalisé, au moyen des outils et méthodes des plans d'expériences. Le vieillissement étant un phénomène extrêmement complexe à modéliser, nous avons privilégié une approche expérimentale appelée méthodologie des surfaces de réponses (cf. chapitre II) qui permet notamment la recherche d'un optimum au sein d'un domaine expérimental donné.

Ce chapitre est organisé comme suit :

- Etude des relevés de courbes de polarisation de l'essai de vieillissement réalisé sur la pile BZ100-1, pour mieux mettre en évidence les pertes en performances de la pile au cours du vieillissement.
- Exploitation des résultats permettant d'évaluer l'impact sur le vieillissement de la pile de différents paramètres, contrôlables ou non.
- Optimisation des performances de la PàC par un choix adapté des niveaux pour les facteurs considérés.

## V.2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET PROCEDURE DE TEST

---

Le stack investigué est testé sur le banc d'essai 1kW mis au point par le laboratoire [Har03 rapport interne] [[Har05 rapport interne] [Hiss05].

### V.2.1 CARACTERISTIQUES DE LA PILE ETUDIEE

La pile à combustible BZ100-1 a été mise en service dans notre laboratoire début février 2004. C'est une pile PEM (à membrane polymère échangeuse de protons) similaire à celle qui a servi de support aux essais et analyses décrits dans le chapitre III. Cependant, elle ne comporte que trois cellules qui ont pour chacune d'entre elles une surface active de 100cm<sup>2</sup>. Les membranes sont de type GORE MESGA Primea Series 5510.

Les conditions de fonctionnement nominal de cette pile sont les suivantes :

- Courant nominal délivré par la pile : 50A.
- Température nominale : 55°C avec point de rosée cathode 45°C (TrAIR).
- Facteurs de surstoechiométries anode : FSA = 1.4 et cathode : FSC = 4.
- Pression de service maximale : 1500mbar absolus.
- Différence de pression maximale entre les compartiments anode et cathode (DeltaP maxi) admissible : 600mbar.

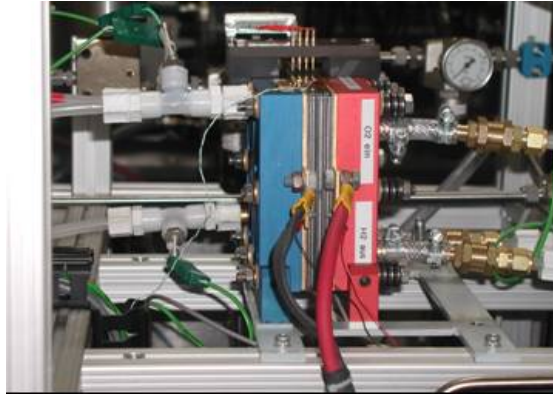


Figure V- 1 : La pile BZ100-1 à 3 cellules montée sur le banc d'essai

### V.2.2 TYPE DE TEST APPLIQUE A LA PILE ETUDIEE

La pile BZ100-1 a servi de base au premier test d'endurance réalisé en régime stationnaire sur un point de fonctionnement proche des conditions nominales (alimentation en hydrogène/air, surstoechiométries anode/cathode de 2/4, courant de 50A, température de pile de 55°C, humidité relative de l'air entrant dans la pile de 100%, température de l'air de 25°C, hydrogène sec) pendant une durée de 1000h (période de mars/avril 2004). Les essais ont été effectués en mode ouvert : les débits de gaz ont été régulés en amont du stack et les vannes situées en aval du stack étaient inactives.

Grâce aux enregistrements réalisés par le biais de l'interface Labview du banc 1kW, les évolutions des principales variables physiques sur la durée de 1000 heures peuvent être représentées et exploitées. La Figure V- 2 présente la tension de pile durant la période d'essai.

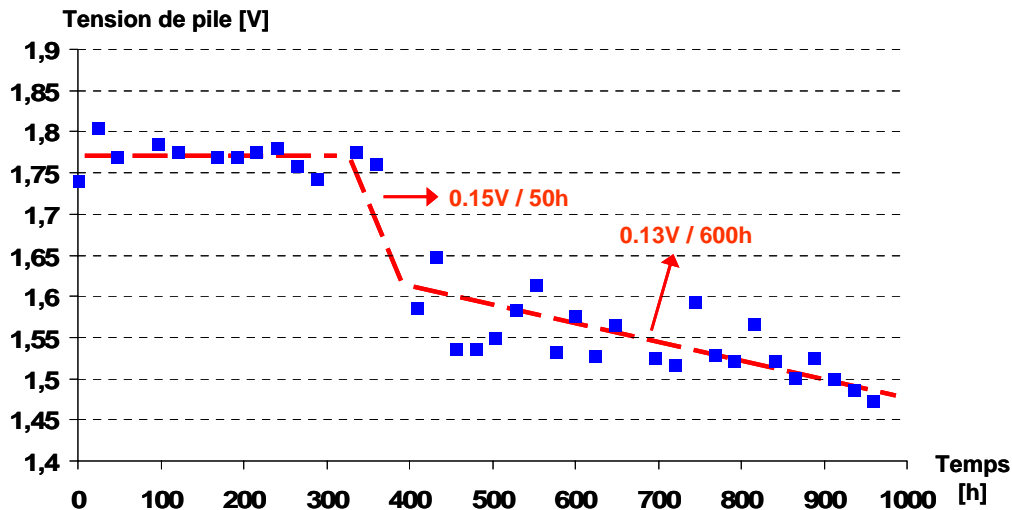


Figure V- 2 : Évolution de la tension de pile en fonction du temps

Au tout début de l'essai, durant les premières heures de fonctionnement, une légère augmentation des performances de la pile a été décelée. Ensuite, le comportement de la tension de pile fut sensiblement constant durant les 350 heures suivantes. Une dégradation rapide s'est alors produite pendant une cinquantaine d'heures (0,15V / 50h pour la pile). Un niveau assez

régulier de dégradation a finalement été observé jusqu'à la fin de l'essai (environ 0.1V / 600h pour la pile). Aucun problème important n'a été rencontré sur la pile pendant l'essai.

Outre l'acquisition et le suivi des données au cours de l'expérience, deux types de caractérisations, par relevés de courbes de polarisation et de spectre d'impédance, ont été effectués à intervalles de temps réguliers.

Pour les caractérisations statiques (courbes de polarisations), quatre jeux de facteurs de surstoechiométries anode/cathode (FSA/FSC) ont été retenus : 2/5 ; 2/4 ; 2/3 ; 1.5/3.5. Chaque courbe de polarisation a été réalisée en incrémentant le courant de pile de 0 à 70A par des pas de 0.5A. Quand la valeur du courant atteinte était de 70A ou que l'une des trois tensions de cellules atteignait le seuil minimum de 380mV, le relevé des courbes de polarisation était arrêté. Des informations supplémentaires sur la procédure utilisée pour la caractérisation par courbes de polarisation peuvent être trouvées dans [Har04] [Hiss05] [Can05 rapport DRIRE].

### V.2.3 PRESENTATION DES RESULTATS

La Figure V- 3 représente l'ensemble des courbes de polarisation relevées pour des surstoechiométries anode/cathode égales à 2/5. Chaque caractéristique est associée à une durée de fonctionnement réalisée. Ainsi, Hinit correspond à une courbe de polarisation moyenne, réalisée à partir de trois enregistrements répétés avant le début du vieillissement. H101 signifie que la pile a fonctionné pendant 101 heures avant que la séquence de caractérisation correspondante ne soit entamée.

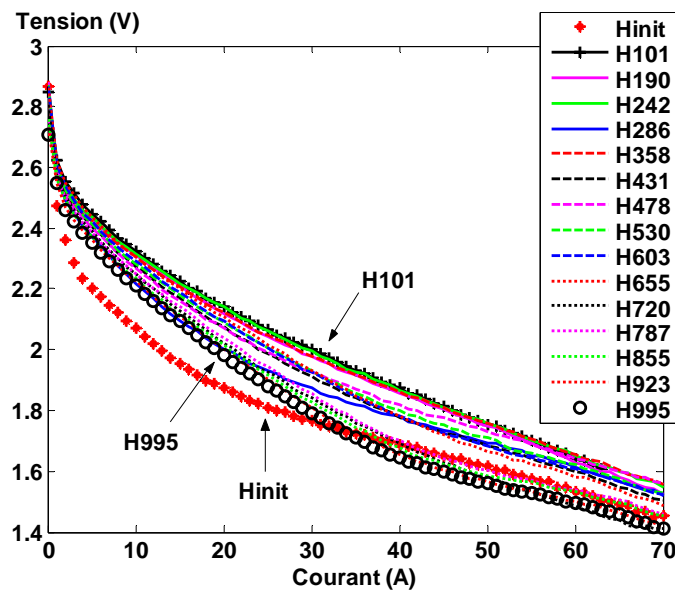


Figure V- 3 : Ensemble des relevés de courbe de polarisation effectués pour les surstoechiométries 2/5

#### Remarque :

*Dorénavant, avant le début de chaque essai d'endurance réalisé au L2ES, trois séquences de caractérisations différentes, précédées pour chacune d'entre elles d'une procédure de conditionnement (une demi-heure de fonctionnement à 50A dans les conditions indiquées au début du paragraphe V.2.2) sont effectuées de manière à vérifier l'homogénéité des trois résultats obtenus. Pour la pile BZ100-1, les procédures de conditionnement initial n'avaient à l'époque pas été complètement mises en oeuvre. Aussi les relevés initiaux des courbes de polarisation (Hinit) tracés pour les quatre couples de stoechiométries seront-ils ici à analyser avec quelques précautions.*

Les courbes de polarisations (courant – tension) relatives à chacun des quatre couples de surstoechiométries peuvent être affichées en trois dimensions, en « 3D » (Figure V- 4), sous la forme d'une nappe, en fonction de la durée de vieillissement. Les lignes de niveaux correspondant à la tension de pile apparaissent dans le plan Temps – Courant. Par exemple, pour la pile BZ100- 1 et les surstoechiométries 2/5, nous obtenons la nappe de la figure V- 4.

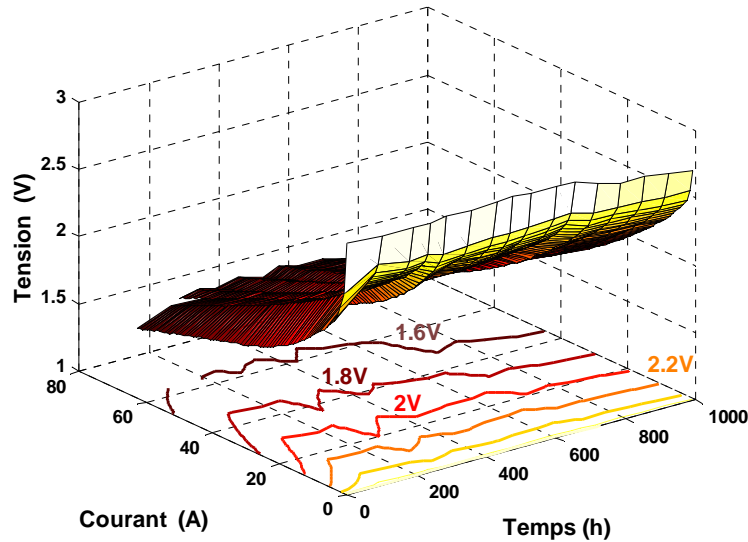


Figure V- 4 : Affichage en 3D de l'ensemble des relevés de courbe de polarisation effectués pour les surstoechiométries 2/5

Les lignes de niveaux correspondant à la tension de pile peuvent être affichées seules en deux dimensions, « en 2D », dans le plan Temps – Courant (Figure V- 5).

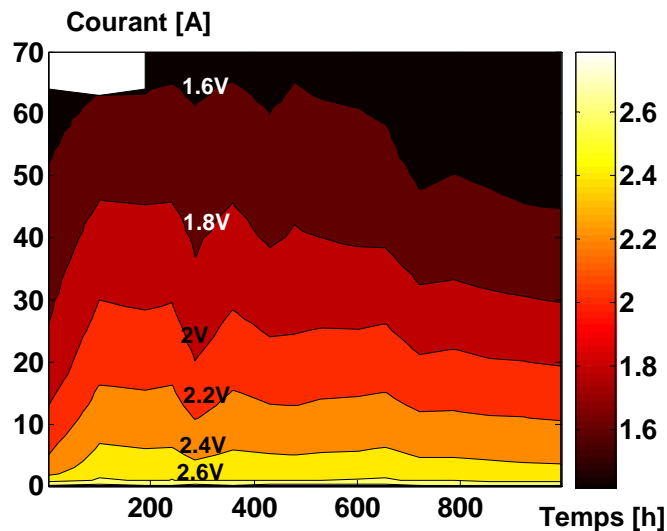


Figure V- 5 : Affichage en 2D (plan Temps – Courant) de l'ensemble des relevés de courbe de polarisation effectués pour les surstoechiométries 2/5, lignes de niveaux correspondant à la tension de pile [V]

**Remarque :**

*La partie non colorée qui apparaît sur la figure ci-dessus (pour des courants supérieurs à 63A et des temps inférieurs à 200h) est due au fait qu'une courbe de polarisation n'a pas pu être enregistrée jusqu'à son terme, c'est-à-dire jusqu'à une valeur maximale de courant égale à 70A. Cette absence d'enregistrement provient dans ce cas d'un arrêt de la procédure d'enregistrement automatique suite à un passage d'une tension cellule sous un seuil bas fixé à 380mV.*

L'affichage en 2D, grâce à l'emploi de lignes de niveaux « tension de pile », de l'ensemble des relevés de courbes de polarisation effectués pendant le vieillissement fait apparaître, dans le plan Temps – Courant, une amélioration des performances de la pile pendant les 100 premières heures de fonctionnement. Les 200 heures suivantes correspondent à une période de stabilisation des performances. C'est entre la 300<sup>ème</sup> et 400<sup>ème</sup> heure de fonctionnement qu'apparaît une dégradation du rendement de tension de la pile. Celle-ci s'effectue de manière plutôt régulière. Les petits pics présents sur les lignes de niveaux « tension de pile » peuvent quant à eux être attribués aux impacts des séquences de caractérisation réalisées, voire aussi à quelques arrêts forcés de la procédure de vieillissement qui ont eu lieu suite à des problèmes techniques rencontrés soit au niveau du banc de test, soit au niveau de l'équipement de la plateforme.

Ce genre de graphique fournit déjà une représentation visuelle claire et simple du vieillissement de la PàC. Néanmoins, cette manière de faire ne peut pas s'avérer suffisante si, par exemple, il nous faut trouver les conditions de fonctionnement optimales de la pile menant à la tension de pile la plus élevée en fonction du temps. Pour cela, un modèle numérique / statistique de la dégradation de la pile est nécessaire. Dans cette optique, nous appliquons dans le prochain paragraphe la méthodologie des surfaces de réponse (MSR).

### V.3 ANALYSE DE L'ESSAI DE VIEILLISSEMENT PAR LA METHODE DES SURFACES DE REPONSE (MSR)

---

D'un point de vue mathématique, on associe bien souvent à la notion d'optimisation les termes de maximisation ou de minimisation. De nombreuses méthodes d'optimisation existent depuis fort longtemps. Elles consistent dans leur approche méthodologique à analyser le profil topographique d'un relief donné, à suivre par exemple la plus grande pente pour atteindre, au moins localement, une cible fixée par un cahier des charges. Il faut naturellement pour cela disposer de l'équation du relief, appelé dans ce contexte une surface de réponse.

Lorsque l'équation de cette surface de réponse n'est pas connue, on peut en définir une approximation par une surface de régression dont les coefficients seront estimés à partir des résultats d'essais. Comme il est souhaitable d'obtenir une information en termes de réponse prédite avec une incertitude minimale, il est important de disposer de manière judicieuse les essais au sein du domaine expérimental. La définition de ces essais dépend de la nature du domaine et du modèle choisi pour son exploitation. C'est l'objet de la construction de tout plan d'expériences.

La MSR constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Les modélisations de la fonction réponse peuvent également servir de base à la recherche de conditions optimales.

La MSR doit donc être vue comme un ensemble d'outils permettant la compréhension et l'exploitation d'objets simplificateurs de la fonction réponse étudiée, plus largement et plus aisément exploitables (cf. II.7).

### V.3.1 CONSTRUCTION D'UN PLAN D'OPTIMISATION

Dans la MSR, la construction d'un plan d'optimisation se fait en considérant un certain nombre d'étapes [Exp05].

#### → Définition des objectifs de l'étude

L'objectif de cette étude est d'étudier l'impact de la durée de l'essai de vieillissement sur les performances de la pile, en considérant différents niveaux de courant de pile et de surstoechiométrie cathode (FSC). Une étude plus complète de la fonction réponse témoignant des performances du stack doit pouvoir servir de base à la recherche de conditions optimales (dépendant du courant de pile, de FSC).

#### → Définition de la ou des réponse(s) caractérisant l'objectif

L'objectif étant précisé, il importe de choisir la réponse la plus pertinente qui permettra de savoir si cet objectif est atteint ou non, et de savoir si l'on est éloigné ou proche du but recherché. Ici, la MSR sera utilisée afin d'analyser l'essai de vieillissement et en vue d'établir un modèle relatif à la dégradation de la tension de pile, la réponse.

#### → Faire l'hypothèse d'un modèle polynomial

Dès lors que les objectifs et les réponses ont bien été définis, il convient d'adopter une démarche pour tenter d'atteindre, de la manière la plus efficace possible, les objectifs fixés. D'un point de vue méthodologique, les PE pour l'étude des surfaces de réponse proposent d'explorer les domaines expérimentaux à partir de modèles polynomiaux du second degré, traduisant des quadriques. Cette hypothèse nécessite toutefois de travailler dans des espaces définis à partir de facteurs quantitatifs continus.

#### → Définition des facteurs et des niveaux

Dans notre étude, les facteurs considérés sont la durée ou temps de vieillissement (associé à la variable  $t$ ), la surstoechiométrie air (FSC) et le courant de charge ( $I$ ). La tension de PàC est la réponse. Les niveaux adoptés pour les facteurs sont récapitulés dans le Tableau V- 1.

Tableau V- 1 : Niveaux des différents facteurs

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement ( $t$ )	0h	Temps liés aux caractérisations	1000h	16
FSC (FSC)	3	4	5	3
Courant ( $I$ )	0A	Pas de 10A	70A	8

#### → Définition du Domaine Expérimental

La définition du Domaine Expérimental (DE) découle directement de l'étape précédente, à savoir de la définition des facteurs, de leurs niveaux et des contraintes relationnelles pouvant éventuellement exister entre les niveaux des facteurs. Dans le cas de la MSR, la nature quantitative des facteurs induit un nombre de combinaisons infini pour le domaine expérimental,

chacun des facteurs pouvant prendre un nombre infini de niveaux particuliers, dans la plage de variation qui leur est associée.

Dans notre cas d'étude, il n'existe pas de contraintes relationnelles définies entre les facteurs indépendants. Le DE est limité par un hyper-cube, chacun des facteurs variant dans l'intervalle  $[-1 ; +1]$ , si l'on adopte les coordonnées centrées réduites. Le DE qui nous intéresse est isotrope. La géométrie régulière d'un tel domaine facilitera la distribution uniforme des expériences en son sein.

### V.3.2 CONSTRUCTION ET DEFINITION DU MODELE EMPIRIQUE

Dans le cadre des plans destinés à l'étude des surfaces de réponse, une forme de modélisation est généralement retenue : il s'agit des modèles polynomiaux du second degré, qui s'écrivent sous la forme générale suivante :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (\text{V. 1})$$

Dans le cas présent, le modèle polynomial relatif à l'expression de la tension de pile en fonction des facteurs s'écrit donc :

$$\begin{aligned} U_{pile} = & \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I + \beta_{11} \cdot t^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 + \beta_{33} \cdot I^2 \\ & + \beta_{12} \cdot t \cdot FSC + \beta_{13} \cdot t \cdot I + \beta_{23} \cdot FSC \cdot I + \varepsilon \end{aligned} \quad (\text{V. 2})$$

Les termes de premier degré ainsi que la constante  $\beta_0$  permettent de définir un hyperplan, auquel viendront s'ajouter les courbures représentées par les termes du second degré. D'un point de vue terminologique, les symboles  $\beta_{ii}$  représentent les coefficients des termes carrés du second degré. Le signe des estimations de ces coefficients peut être interprété en tant qu'orientation vers le haut ou vers le bas des courbures de la surface de réponse.

Le nombre d'inconnues d'un polynôme de degré 2 est établi à partir de la formule suivante :

$$p = \frac{(k+2)!}{k!2!} \Rightarrow p = \frac{(3+2)!}{3!2!} = 10 \text{ inconnues} \quad (\text{V. 3})$$

L'écriture du modèle permet de définir le nombre d'inconnues à estimer à partir de l'analyse des résultats d'essais. L'analyse mathématique des résultats s'appuie sur la méthode des moindres carrés pour l'estimation des inconnues du modèle. Celle-ci a déjà été présentée dans le paragraphe (II. 7. 1).

### V.3.3 CONSTRUCTION DU PLAN D'EXPERIENCES

Une première condition relative à la construction d'un PE peut s'écrire sous la forme suivante, dans laquelle N représente le nombre de traitements expérimentaux distincts du plan et p le nombre d'inconnues :  $p \leq N$ .

La définition des différentes combinaisons des niveaux des facteurs, appelées traitements expérimentaux ou essais, doit permettre non seulement d'estimer de la façon la plus précise possible les coefficients du modèle, mais aussi de minimiser l'incertitude sur les prévisions



effectuées à partir de ce même modèle. Dans notre cas d'étude, le plan utilisé est un plan factoriel complet avec le plus grand nombre de degrés de liberté possible par facteur pour diminuer l'incertitude et la variance du modèle.

### V.3.4 ANALYSE GLOBALE DES RESULTATS D'ESSAIS

Le Tableau V- 2 fait apparaître le plan d'expérimentation retenu, la matrice (tronquée) du modèle et les résultats d'essais.

Tableau V- 2 : Plan d'expérimentation, matrice du modèle et résultats d'essais  
(valeurs codées ou coordonnées centrées réduites)

N°	Matrice du modèle X										Y (Upile)
	I	x <sub>1</sub> (Temps)	x <sub>2</sub> (FSC)	x <sub>3</sub> (Courant)	x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	x <sub>3</sub> <sup>2</sup>	x <sub>2</sub> x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	Tension [V]
1	1	-1.0000	-1	-1	1.0000	1	1	1.0000	1.0000	1.	2.8618
2	1	-0.8667	-1	-1	0.7511	1	1	0.8667	0.8667	1	2.8680
3	1	-0.7333	-1	-1	0.5378	1	1	0.7333	0.7333	1	2.8585
4	1	-0.6000	-1	-1	0.3600	1	1	0.6000	0.6000	1	2.8482
5	1	-0.4667	-1	-1	0.2178	1	1	0.4667	0.4667	1	2.8537
48	1	1.0000	-1	-0.7143	1.0000	1	0.5102	1.0000	0.7143	0.7143	2.3241
49	1	-0.8667	-1	-0.7143	0.7511	1	0.5102	0.8667	0.6190	0.7143	2.3296
50	1	-0.7333	-1	-0.7143	0.5378	1	0.5102	0.7333	0.5238	0.7143	2.3112
51	1	-0.6000	-1	-0.7143	0.3600	1	0.5102	0.6000	0.4286	0.7143	2.3170
383	1	0.8667	1	1	0.7511	1	1	0.8667	0.8667	1.0000	1.4172
384	1	1.0000	1	1	1.0000	1	1	1.0000	1.0000	1.0000	1.4140

Les différences observées entre la plus petite et la plus grande valeur de tension de pile sont suffisamment importantes pour justifier la construction d'un modèle destiné à décrire ces variations.

#### Remarque : Géométrie sphérique ou cubique [Kar04]

*La matrice d'expérience peut être établie au sein d'un domaine sphérique ou cubique. Ce choix est essentiellement lié à la présence ou non d'un réglage de référence, définissant généralement le centre du domaine.*

- *Domaine sphérique : l'expérimentateur désire explorer la zone du plan autour de son centre défini comme point de référence.*
- *Domaine cubique : l'expérimentateur désire prévoir les variations de la variable de réponse pour des combinaisons des niveaux extrêmes des facteurs.*

#### V.3.4.1 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle et les N résidus, à savoir les écarts entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour chacun des traitements du plan d'expériences. La méthode des moindres carrés garantit une estimation sans biais des coefficients du modèle.

Le modèle numérique de la tension de pile en fonction des paramètres temps, FSC et courant est donné par la relation (V. 4).

$$\begin{aligned}\hat{U}_{pile} = & 1.0811 - 0.1183 \cdot t + 0.0293 \cdot FSC - 0.6211 \cdot I \\ & - 0.061 \cdot t^2 - 0.013 \cdot FSC^2 + 0.323 \cdot I^2 \\ & + 0.063 \cdot t \cdot FSC - 0.066 \cdot t \cdot I + 0.043 \cdot FSC \cdot I\end{aligned}\quad (V. 4)$$

La fonction *rstool* de Matlab<sup>TM</sup> permet d'exécuter une régression et offre aussi une forme de représentation possible pour la surface multidimensionnelle de réponse. Son interface graphique permet la visualisation et l'exploration de l'hyper-surface résultant d'un polynôme tel que (V. 4). La fonction *rstool* fait apparaître trois graphes différents :

- le premier graphe représente l'évolution de la tension de pile prédite en fonction du courant (pour une valeur fixe de FSC et pour une durée de vieillissement donnée),
- le deuxième graphe représente l'évolution de la tension de pile prédite en fonction du facteur FSC (pour une valeur de courant et une durée de vieillissement donnée),
- et le dernier graphe montre l'évolution de la tension de pile prédite en fonction du temps de vieillissement (pour des valeurs de courant et de FSC spécifiées par l'utilisateur de l'interface).

Avec l'interface présentée Figure V- 6, les niveaux (exprimés en coordonnées centrées réduites) peuvent être modifiés en déplaçant les curseurs (intersection des segments verticaux et horizontaux en pointillés) et la mise à jour des valeurs prédites peut être observée. Les représentations graphiques font apparaître les intervalles de prédiction avec 95% de confiance (courbes en pointillés).

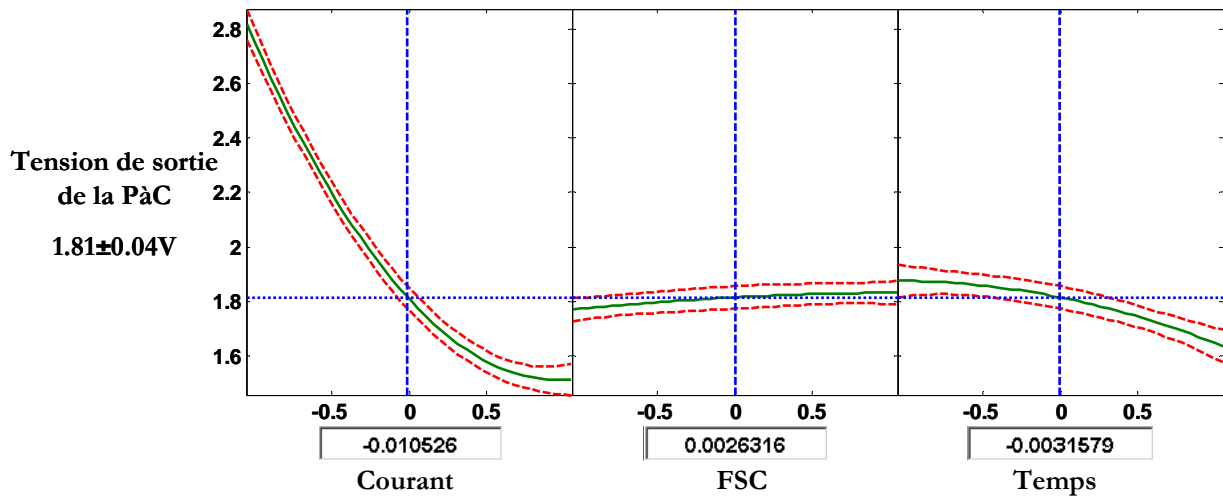


Figure V- 6 : Exemple de tension de pile prédite en fonction des trois facteurs

Les résultats affichés au moyen de l'interface *rstool* pour l'intervalle de temps compris entre 0 et 1000h ont permis de constater et/ou de confirmer le fait que le courant de charge a un impact majeur sur la tension de pile. Le facteur temps influe aussi sur la tension du stack, mais à un degré moindre. En comparaison, le facteur FSC n'a que peu d'influence sur le rendement en tension de la pile.

### V.3.4.2 Analyse graphique du modèle

Un graphique est un vecteur de communication des informations obtenues grâce au modèle empirique : il facilite donc l'interprétation et la restitution des variations des résultats d'essais. De nombreux graphiques sont disponibles pour restituer de manière interprétable l'équation du modèle empirique. Dans le contexte des plans d'expériences destinés à l'étude des surfaces de réponse, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes différentes :

- La *surface de réponse*, qui matérialise la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à trois dimensions.
- Les *courbes iso-réponses*, qui constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux dessinées sur une carte topographique. Une courbe iso-réponse représente le résultat d'une coupe de la surface de réponse par un plan horizontal.

#### 1. Surface de réponse

La surface de réponse matérialise la variation de la tension de pile en fonction du courant et de la durée (ou temps) de vieillissement.

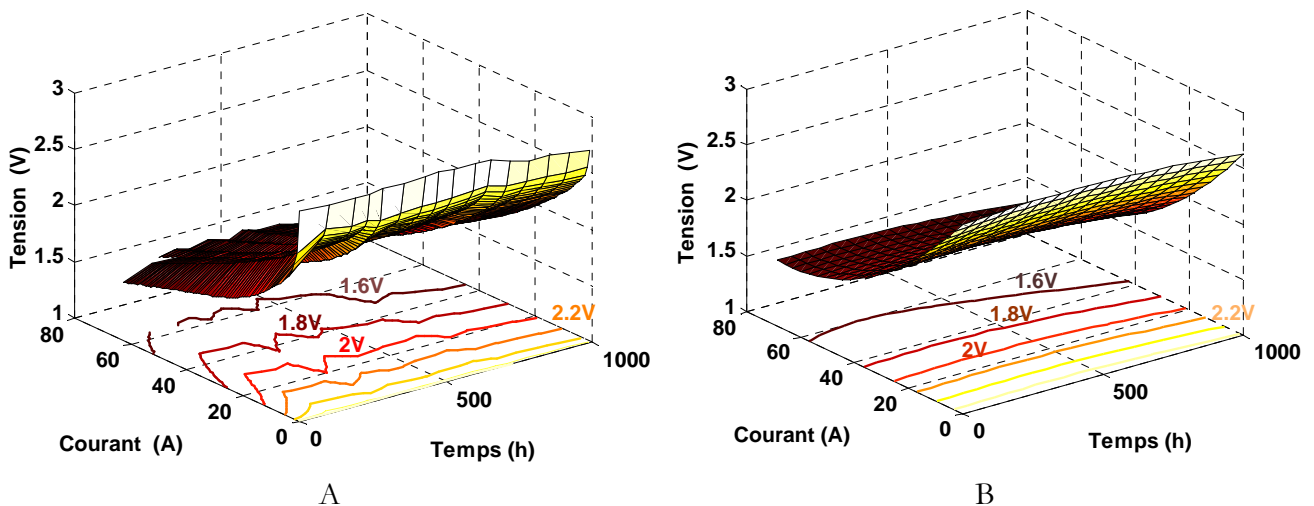


Figure V- 7 : Surfaces de réponse relatives à la tension de pile en fonction des facteurs courant et temps de vieillissement

A: surface de réponse liée à la tension de pile expérimentale

B : surface de réponse liée à la tension de pile prédite

La restitution sous forme graphique de l'équation du modèle permet d'illustrer les variations de la réponse et éventuellement d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle la tension de sortie de pile est maximale.

#### 2. Courbes iso-réponses

Les courbes iso-réponses relatives à la tension de pile pour FSC=5 sont représentées par la Figure V- 8.

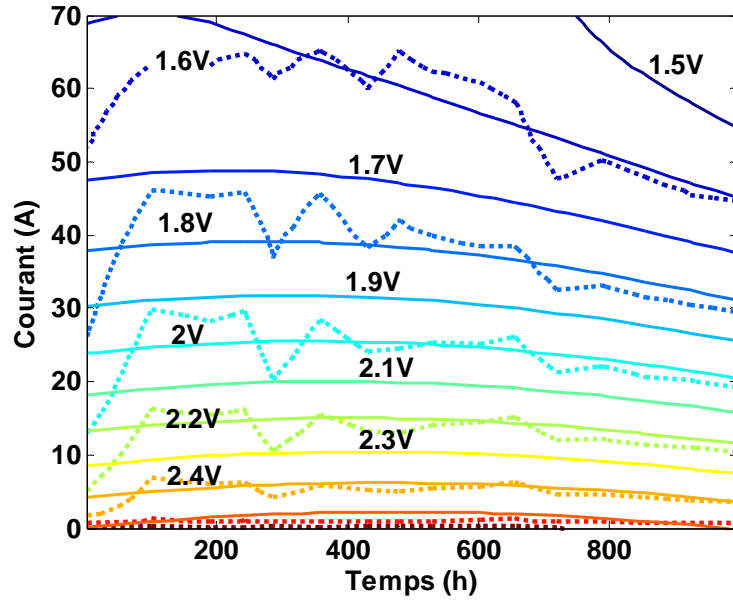


Figure V- 8 : Superposition des courbes iso-réponses relatives à la tension de pile mesurée (...) et prédite (—)

A l'image des courbes topographiques, les courbes iso-réponses permettent de matérialiser dans un plan le relief de la surface de réponse.

### 3. Graphe des résidus

Il s'agit ici de proposer une représentation graphique des résidus. En fonction de l'allure des graphes obtenus, il est possible de se rendre compte visuellement s'il reste encore de l'information à extraire de l'ensemble des résidus. Pour cela, il faut regarder si les résidus sont distribués aléatoirement ou non.

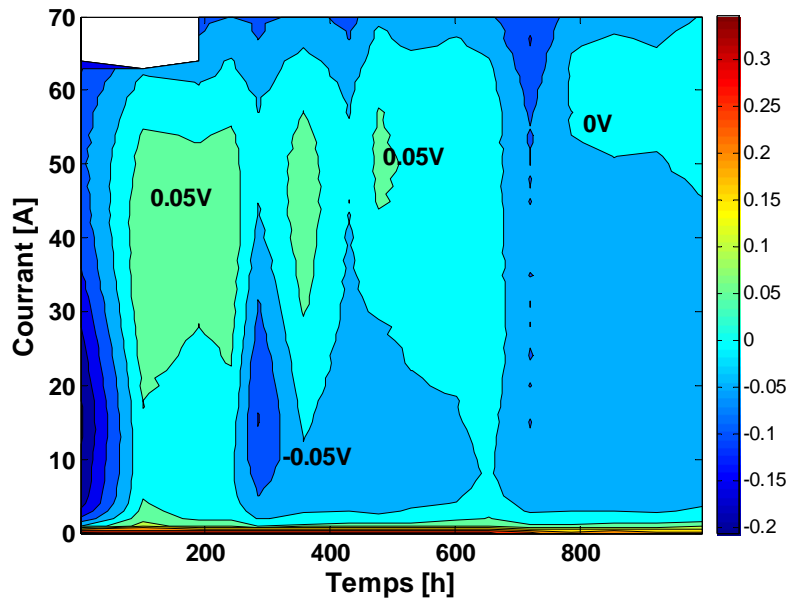


Figure V- 9 : Graphe des résidus pour FSC=5

Une évaluation de la qualité descriptive du modèle peut être faite à partir du résiduel. Examiner soigneusement le graphe des résidus peut en effet nous indiquer si les hypothèses formulées dans la modélisation sont raisonnables et si le choix du modèle est approprié. Les résidus sont représentés ici sous la forme de graphes en courbes de niveaux. L'objectif est de prouver ainsi que le modèle quadratique proposé est tout à fait adéquat pour la représentation des évaluations des performances de la PàC. La différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites est ici inférieure à 0.05V sur la plupart de la surface du plan temps – courant considéré. Le niveau de l'erreur est lié au choix de la fonction d'approximation et en particulier à son ordre. Le choix de prendre ou de ne pas prendre en considération les interactions dans le modèle a également une influence sur les résidus. Ici, la distribution des résidus en fonction des prédictions ne fait pas apparaître de forme géométrique simple, ce qui nous conduit à penser que le modèle choisi n'occulte pas de phénomène particulier.

### V.3.4.3 Analyse statistique du modèle

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. L'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur des résultats d'essais qui sont, pour chacun des traitements du plan d'expériences, des valeurs particulières d'une variable aléatoire. La mise en œuvre de tests statistiques doit permettre aux opérateurs de porter un jugement sur les résultats obtenus, à savoir un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental.

Cette étape de l'analyse statistique aboutit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle.

L'analyse de régression consiste à expliquer la variation totale de la réponse définie à partir de la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne :

#### Remarque :

*Dans notre application numérique, le nombre total de traitements N est égal à 380, et non à 384 du fait de l'absence de certaines mesures sur les relevés de courbe de polarisation (pour cause de tensions de cellules inférieures à 380mV).*

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{380} (y_i - \bar{y})^2 \Rightarrow SCT = 73,3387 \quad (V. 5)$$

avec :  $y_i$  : les réponses mesurées,  
 $\bar{y}$  : la moyenne arithmétique des réponses mesurées.

La quantité SCT (pour Somme des Carrés Totale) est indépendante du modèle postulé. On décompose ensuite cette somme de carrés en une somme de deux termes SCM et SCE (respectivement pour Somme des Carrés associés au Modèle et Somme des Carrés associés aux Ecarts ou résidus). Le premier terme traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{380} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \Rightarrow SCM = 70,9612 \quad (V. 6)$$

avec :  $\hat{y}_i$  : les réponses calculées par le modèle.

Le terme SCE traduit la somme des carrés des résidus, dont on sait qu'elle est minimale :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^{380} (y_i - \hat{y}_i)^2 \Rightarrow SCE = 2.3775 \quad (V. 7)$$

L'analyse statistique du modèle dans sa globalité se poursuit par la construction d'un test statistique, visant à affecter une probabilité à l'hypothèse nulle ( $H_0$ ) qui consiste à affirmer que le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais. Le test est basé sur la comparaison du rapport de deux variances à une valeur donnée. On définit pour cela la valeur statistique, notée  $F_{obs}$ , à partir de la relation suivante :

$$F_{obs} = \frac{SCM / ddl_M}{SCE / ddl_E} = \frac{SCM / p - 1}{SCE / N - p} \Rightarrow F_{obs} = 1,227 \cdot 10^3 \quad (V. 8)$$

Les quantités  $(p-1)$  et  $(N-p)$  correspondent respectivement aux nombres de degrés de liberté affectés à SCM et SCE ( $ddl_M$  et  $ddl_E$ ). Pour le  $i^{ème}$  traitement du plan d'expériences, la valeur observée  $y_i$  du résultat d'essai représente une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Par voie de conséquence, la statistique  $F_{obs}$  est elle-même une variable aléatoire (valeurs de la Loi de Fisher-Snedecor, cf. II. 7).

Pour un niveau de signification  $\alpha$  égal à 5% :

$$F_{critique} = F(\alpha, ddl_M, ddl_E) \Rightarrow F_{critique} = 2,2758 \cdot 10^{-27} \approx 0 \quad (V. 9)$$

A partir de cette même fonction de répartition, une probabilité à l'hypothèse nulle ( $H_0$ ) peut être également exprimée. Cette probabilité étant très faible ici, l'hypothèse nulle est rejetée : le modèle permet de décrire la variation des résultats d'essais.

Le tableau d'analyse de régression (Tableau V- 2) regroupe les différentes étapes permettant d'aboutir au calcul de cette probabilité.

Tableau V- 2 : Tableau d'analyse de régression

Source	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	$F_{obs}$	Probabilité
Modèle	70,9612	370	5,2141	1,227.10 <sup>3</sup>	≈0
Résidus	2,3775	9	3,7855		
Total	73,3387	380			

Le tableau d'analyse de régression permet d'aboutir immédiatement au calcul du coefficient de détermination  $R^2$  :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} \Rightarrow R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad (V. 10)$$

Un classement de différents sous-modèles a été réalisé ici suivant la valeur du coefficient de détermination  $R^2$  liée à chacun d'entre eux. Le Tableau V- 3 récapitule plusieurs sous-modèles possibles pour la tension de pile et leurs coefficients  $R^2$  respectifs. Cette table met parfaitement en évidence la qualité de chacun des modèles. Le tableau montre aussi l'importance majeure du facteur courant (I) par rapport aux facteurs temps de vieillissement (t) et FSC.

Tableau V- 3 : Exemple de sous-modèles avec leurs coefficients de détermination  $R^2$

Modèle prédit	Coefficient de régression multiple $R^2$
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I$ $+ \beta_{11} \cdot t^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 + \beta_{33} \cdot I^2$ $+ \beta_{12} \cdot t \cdot FSC + \beta_{13} \cdot t \cdot I + \beta_{23} \cdot FSC \cdot I$	0.9676
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I$ $+ \beta_{11} \cdot t^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 + \beta_{33} \cdot I^2$ $+ \beta_{12} \cdot t \cdot FSC + \beta_{13} \cdot t \cdot I + \beta_{23} \cdot FSC \cdot I$ $+ \beta_{123} \cdot t \cdot FSC \cdot I$	0.9736
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I$ $+ \beta_{11} \cdot t^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 + \beta_{33} \cdot I^2$	0.9520
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I$ $+ \beta_{22} \cdot FSC^2 + \beta_{33} \cdot I^2$	0.9144
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I$ $+ \beta_{33} \cdot I^2$	0.9140
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I$	0.9110
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC$	0.0418
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_1 \cdot t$	0.0374
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_2 \cdot FSC$	0.0042
$\hat{U}_{pile} = \beta_0 + \beta_3 \cdot I$	0.8684

Quelques observations supplémentaires peuvent être formulées :

- Le meilleur modèle reste le modèle complet.
- Les moins bons sous-modèles nous renseignent sur les termes de moindre importance.

#### V.3.4.4 Analyse statistique des coefficients du modèle

Une autre étape de l'analyse statistique du modèle concerne l'analyse statistique des coefficients basée sur l'hypothèse nulle suivante :

$(H_0)$  : le coefficient  $\beta_i$  est nul.

La probabilité associée à cette hypothèse est obtenue à partir du test statistique de comparaison d'une moyenne à la valeur zéro [Exp05] [Sch98]. Pour cela la statistique, notée  $t_{obs}$ , est établie à partir de la relation suivante :

$$t_{\text{obs}} = \frac{|\beta_i|}{\sigma(\beta_i)} \quad (\text{V. 11})$$

La valeur de l'estimateur de  $\beta_i$  est une valeur particulière d'une variable aléatoire qui dépend en effet directement des résultats d'essais et du modèle postulé. L'incertitude associée à sa détermination est définie par le dénominateur  $\sigma(\beta_i)$  qui traduit l'erreur type, à savoir l'écart type d'un estimateur. L'erreur type est définie à partir de la relation suivante :

$$\sigma(\beta_i) = \sqrt{\text{Var}(\beta_i)} \Rightarrow \sigma(\beta_i) = \sqrt{c_{ii}} \sigma^2 \quad (\text{V. 12})$$

Le coefficient de variance  $c_{ii}$  correspond au terme diagonal de rang  $i$  de la matrice de dispersion notée  $(X^t X)^{-1}$  dans la méthode des moindres carrés. La variance expérimentale est notée  $\sigma^2$  dans l'expression précédente de l'erreur type.

Dans les logiciels, la variance résiduelle est adoptée comme estimation de la variance expérimentale ( $\sigma_r$ ), la statistique  $t_{\text{obs}}$  peut alors être exprimée sous la forme :

$$t_{\text{obs}} = \frac{|\beta_i|}{\sigma_r \sqrt{c_{ii}}} \quad \text{avec} \quad \sigma_r^2 = \frac{\text{SCE}}{\text{ddl}_E} \quad (\text{V. 13})$$

Cette statistique est une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée *loi de t* ou encore *loi de Student*. Cette fonction de répartition est utilisée pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité  $t_{\text{obs}}$  est significativement différent de zéro. Pour un niveau de signification  $\alpha$  égal à 5%, on obtient :

$$t_{\text{critique}} = t_{(1-\alpha/2, \text{ddl}_E)} \Rightarrow t_{\text{critique}} = 0.8225 \quad (\text{V. 14})$$

A partir de cette même fonction de répartition, il est possible d'affecter une probabilité à l'hypothèse nulle ( $H_0$ ) énoncée précédemment. Les résultats de l'analyse des coefficients sont généralement regroupés dans un tableau tel que le Tableau V- 4, dont la dernière colonne indique la probabilité associée à l'hypothèse nulle ( $H_0$ ).

Tableau V- 4 : Tableau d'analyse des coefficients

		Coefficient	Erreur-type	$t_{\text{obs}} (\times 10^2)$	Probabilité
$\beta_0$	I	1.0811	0.0095	1.8924	0
$\beta_1$	t	-0.1183	0.0071	-0.1666	0
$\beta_2$	FSC	0.0293	0.0050	0.0578	0
$\beta_3$	I	-0.6211	0.0063	-0.9797	0
$\beta_{11}$	$t^2$	-0.06109	0.0126	-0.0477	0
$\beta_{22}$	$\text{FSC}^2$	-0.01302	0.0087	-0.0144	0.1495
$\beta_{33}$	$I^2$	0.3233	0.0111	0.2928	0
$\beta_{12}$	$t \times \text{FSC}$	0.0631	0.0087	0.0714	0
$\beta_{13}$	$t \times I$	-0.0663	0.011	-0.0601	0
$\beta_{23}$	$\text{FSC} \times I$	0.0438	0.0078	0.0571	0

Tous les coefficients présents dans le modèle sont significatifs, à l'exception de celui correspondant au terme  $\text{FSC}^2$ . Il convient donc de conserver tous les monômes (hormis celui lié



au terme FSC<sup>2</sup>) dans la définition du polynôme de second degré pour décrire la variation des résultats d'essais dans le domaine expérimental.

---

## V.4 DISTORSION LOCALE DE LA SURFACE DE REPONSE

---

Notamment grâce au graphe des résidus de la Figure V- 9, nous avons pu constater la présence d'écarts plus ou moins forts entre les mesures et les valeurs prédites. Ceux-ci peuvent en particulier être considérés comme non négligeables au cours des premiers instants de l'essai d'endurance (pour un temps de vieillissement inférieur à 100h). Pour tenter de résorber ces écarts et afin d'améliorer la qualité de prédiction du modèle, obtenue par la MSR, différentes solutions sont envisageables. La première solution renvoie à l'augmentation de l'ordre du polynôme. Le problème est que le nouveau modèle, devenu « trop précis », pourrait alors cesser d'offrir une tendance globale pour l'évolution de la tension en fonction du temps. L'emploi d'un polynôme du second degré permet en effet dans notre application de lisser efficacement la réponse et d'occulter des variations de la tension localisées dans le temps et a priori peu ou pas reproductibles. Une autre solution possible pour améliorer l'ajustement d'un modèle à des données consiste en l'emploi d'une transformation [War98] [War99] [Viv02]. L'article écrit par M. Redford et al [Red99] présente une méthode alternative, appelée ajustement par covariance, qui permet de générer des modèles localement plus ajustés, en anglais : "Covariance based models". Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle améliore l'ajustement des surfaces de réponse aux données expérimentales sans pour autant modifier le degré du polynôme. La méthode est bien adaptée pour faire en sorte par exemple que le modèle écarte ou prenne moins en considération un ou plusieurs points expérimentaux qui ne seraient pas représentatifs du phénomène étudié. Nous nous sommes fortement inspirés de la méthodologie proposée dans [Red99].

### V.4.1 AJUSTEMENT LOCAL DU MODELE

La méthode d'ajustement local est illustrée par le tableau V- 5. Un modèle polynomial de second degré est d'abord ajusté classiquement au moyen de la méthode des moindres carrés (colonne : Résultats du modèle par MSR). Les points de traitement pour lesquels les valeurs des résidus sont considérées comme excessives doivent être identifiés. On suppose bien sûr que ces points représentent la réalité du phénomène étudié et qu'ils ne correspondent pas à des mesures incorrectes. Ainsi, un nouveau vecteur de réponse (colonne : Données du modèle localement ajusté) est généré en substituant aux résultats donnés par modèle quadratique original les résultats expérimentaux qui sont considérés comme mal représentés par celui-ci. Dans notre étude, les iso-réponses de la Figure V- 8 font apparaître un léger manque d'ajustement du modèle original aux mesures réalisées pendant la durée des cent premières heures de l'essai de vieillissement. Ces points, correspondant aux lignes grisées du tableau, ne sont pas considérés ici comme des mesures incorrectes et traduisent une amélioration du rendement de tension dans une période qui pourrait être qualifiée de rodage. Un nouveau modèle est donc établi (colonne : Résultats du modèle localement ajusté), le but étant de proposer une meilleure représentation des performances de la PàC pendant le commencement de l'essai, sans opérer de changement sur l'ordre du polynôme.

Tableau V- 5 : Tableau représentant la procédure d'ajustement conduisant à une meilleure prédiction locale

N°	Courant (A)	FSC	Temps (h)	Résultats expérimentaux	Résultats du modèle par MSR	Données du modèle localement ajusté	Résultats du modèle localement ajusté
				y <i>Upile</i>	$\hat{y}$ <i>Ūpile</i>	$y_{cov}$ <i>Upile<sub>ajt</sub></i>	$\hat{y}_{cov}$ <i>Ūpile<sub>ajt</sub></i>
1	0	3	1	2,861	2,766	2,861	2,759
2	0	3	101	2,868	2,774	2,86	2,772
3	0	3	190	2,858	2,777	2,777	2,778
4	0	3	242	2,848	2,777	2,777	2,780
15	0	3	923	2,669	2,653	2,653	2,647
16	0	3	995	2,712	2,627	2,627	2,617
17	0	4	1	2,857	2,746	2,857	2,732
18	0	4	101	2,871	2,758	2,871	2,750
19	0	4	190	2,861	2,764	2,764	2,760
20	0	4	242	2,850	2,766	2,766	2,764
47	0	5	923	2,733	2,655	2,655	2,656
48	0	5	995	2,706	2,634	2,634	2,632
49	10	3	1	2,324	2,449	2,324	2,441
50	10	3	101	2,329	2,451	2,329	2,448
51	10	3	190	2,311	2,448	2,448	2,449
52	10	3	242	2,317	2,445	2,445	2,447
383	70	5	923	1,417	1,465	1,465	1,466
384	70	5	995	1,414	1,437	1,438	1,436

Les termes numériques de l'équation du modèle final obtenu (V. 15) sont déterminés grâce à une nouvelle régression.

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_{pile_{ajt}} = & 1.814 - 0.112 \cdot t + 0.027 \cdot FSC - 0.621 \cdot I \\
 & - 0.076 \cdot t^2 - 0.013 \cdot FSC^2 + 0.324 \cdot I^2 \\
 & + 0.068 \cdot t \cdot FSC - 0.064 \cdot t \cdot I + 0.044 \cdot FSC \cdot I
 \end{aligned}
 \tag{V. 15}$$

La représentation par iso-réponses tension de stack, dans le plan Temps – Courant, du nouveau modèle est donnée ci-dessous pour différentes valeurs du facteur FSC.

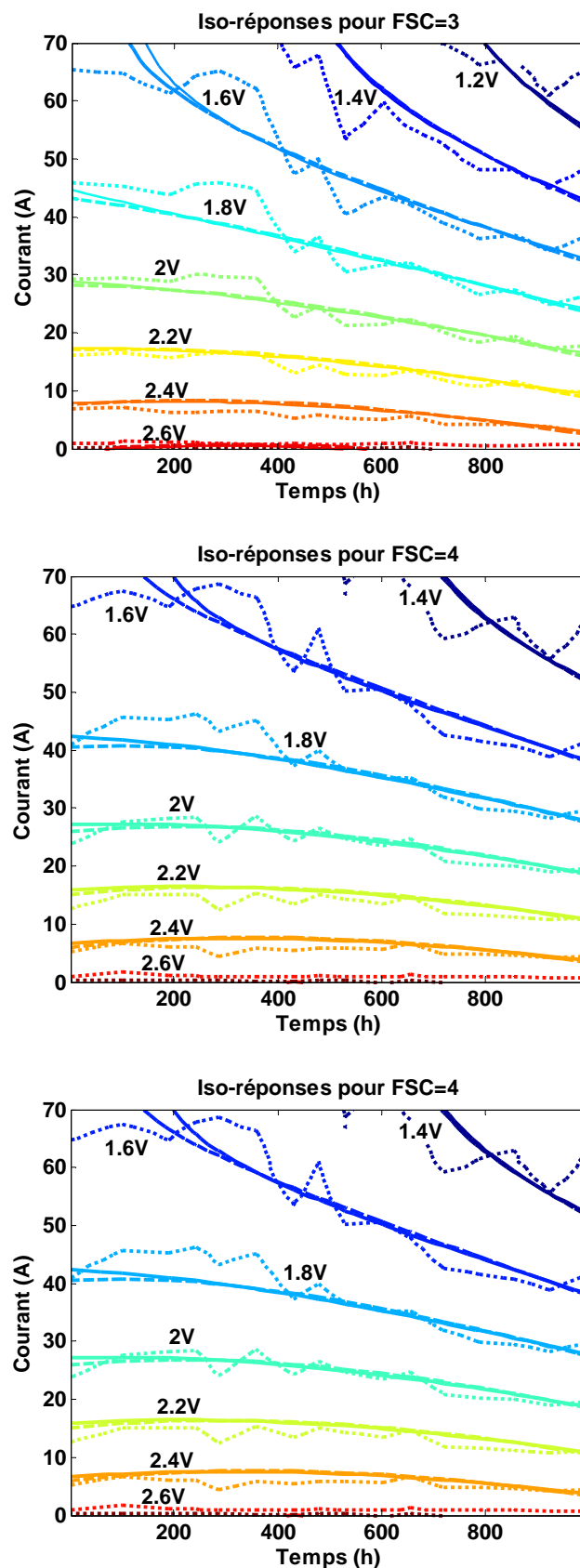


Figure V- 10 : Superposition des courbes par iso-réponses tension de pile relatives aux données expérimentales (...), au modèle obtenu par MSR (—) et au modèle obtenu par la méthode conduisant à un ajustement local (— —)

Grâce à la superposition des résultats donnés d'une part par le modèle original (V. 4) et d'autre part par le polynôme issu de la procédure d'ajustement local (V. 15), une amélioration de la prédiction du nouveau modèle aux premiers instants du vieillissement est mise en évidence (Figure V- 10). La surface de réponse obtenue au moyen de l'ajustement local a été courbée par rapport à celle établie avec la MSR initiale, pour un temps de vieillissement inférieur à 100h. Les points pour des temps supérieurs à 200h ont été soit inchangés soit peu affectés par la transformation.

#### V.4.2 DETERMINATION DE LA FSC OPTIMALE DURANT LE TEST DE VIEILLISSEMENT

Le but de l'optimisation est de définir le taux de surstoechiométrie air conduisant à la tension de pile la plus élevée possible dans de domaine expérimental Temps - Courant exploré. Le problème peut être résolu sur le plan calcul au moyen de la fonction *quadprog* de Matlab<sup>TM</sup>.

La Figure V- 11 fait apparaître les résultats de l'optimisation. Au début de l'essai d'endurance, FSC égal à trois permet d'obtenir les meilleures performances pour les basses valeurs de courant. Avec le temps, une surstoechiométrie cathode égale à cinq devient nécessaire pour atteindre des tensions de pile élevées. Ce résultat peut être pris en considération par exemple pour dimensionner ou concevoir un compresseur alimentant en air le système PàC. En effet, le besoin en comburant au niveau du stack augmente avec le temps, de sorte que la consommation de l'auxiliaire compresseur devient au fur et à mesure également plus élevée.

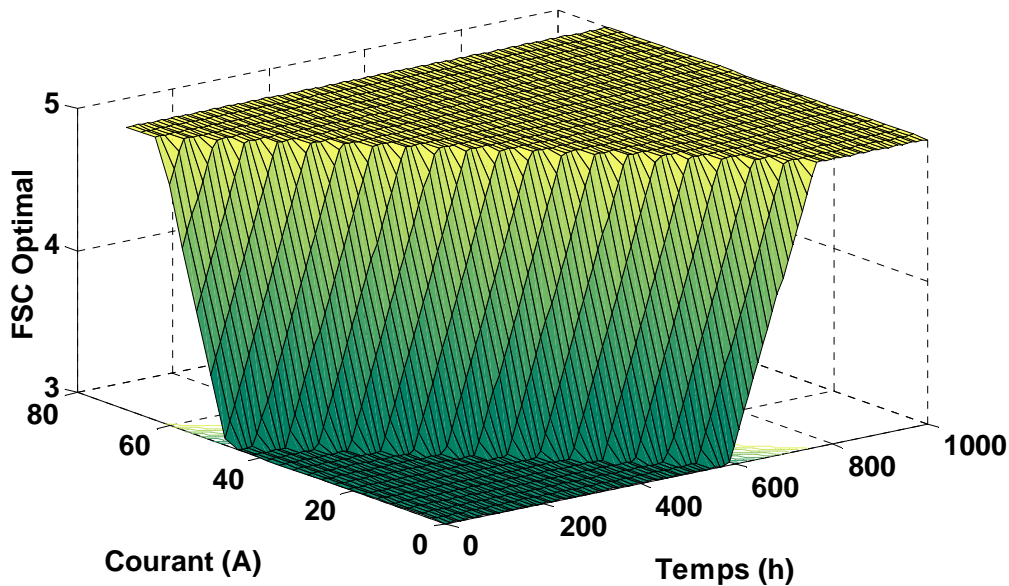


Figure V- 11 : Surface de réponse relative au facteur de surstoechiométrie optimal permettant d'obtenir une tension de pile maximale

## V.5 APPLICATION DE LA METHODE DES SURFACES DE REPONSE DUALE ("DUAL RESPONSE SURFACE") POUR L'ANALYSE DU TEST D'ENDURANCE.

### V.5.1 INTRODUCTION

La notion de plans produits que nous allons mettre en oeuvre dans ce chapitre tient une place de choix au sein de l'ensemble des travaux du Dr Taguchi. Le concept de base de ces plans est fondé sur l'idée suivante : un produit est dit robuste si sa réponse est peu modifiée par des perturbations, des paramètres extérieurs non maîtrisés appelés bruits.

Les facteurs influant sur la réponse peuvent en effet être classés suivant deux catégories :

- Les facteurs contrôlables,
- Les facteurs bruits.

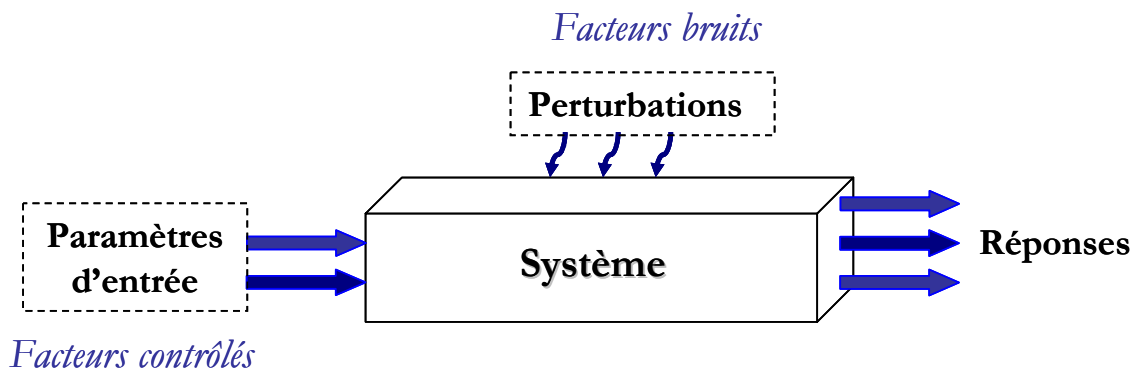


Figure V- 12 : Classification des facteurs

Taguchi identifie trois types de facteurs de bruit : *le bruit externe*, qui est la variation subie dans les conditions environnementales, telles que l'humidité, les vibrations, la température, et d'autres ; *les bruits internes* ou les détériorations tels que l'usure du produit, l'effet du temps sur le produit ou d'autres changements dans les composantes ou dans les matériaux par rapport au temps et à son utilisation ; finalement *les bruits de conception* que l'on retrouve lors de la conception des pièces en séries. Pour résumer le tout, disons que la philosophie de la qualité du Dr. Taguchi est de rendre insensible aux bruits (aux trois types de bruits mentionnés précédemment) la valeur cible du résultat à partir de la connaissance d'un plan d'expériences. L'objectif de la méthodologie est de trouver une configuration des facteurs contrôlés robuste vis-à-vis des facteurs bruits afin d'augmenter la qualité du système. Un système est d'autant plus robuste que la dispersion de fonctionnement, engendrée par des facteurs extérieurs non contrôlés, est faible.

Dans notre cas d'étude, l'objectif est de rendre la PàC étudiée et ses performances plus robustes ou moins sensibles aux influences externes.

#### V.5.1.1 Construction des plans produits

La méthode proposée par Taguchi consiste à définir deux plans d'expériences distincts et à réaliser le produit de ces deux plans. Le premier plan est relatif aux facteurs contrôlés et le second aux facteurs bruits.

Dans notre étude de la robustesse des performances électriques de la pile vis-à-vis de son vieillissement, les facteurs pris en compte sont les suivants :

Tableau V- 6 : Niveaux des facteurs

Facteurs contrôlables				
Courant [A]	0	20	40	60
FSC	3	4	5	
Facteur bruit				
Temps [h]	0	200	Pas de 200h	1000h

Le but de ce plan est de chercher la configuration des facteurs qui résiste le mieux au bruit (ici, le temps). L'étude du plan produit revient à étudier toutes les interactions entre les facteurs principaux (FSC et courant de charge) et les bruits (le temps).

Tableau V- 7 : Plan produit pour l'étude de la tension de pile

Plan principal			Plan bruit				Moyenne	Variance
			N°	(1)	(2)	(6)		
N°	FSC	I	Temps	H0	H101	H995		
(1)	3	0		Upile <sub>1-1</sub>	Upile <sub>1-2</sub>	Upile <sub>1-6</sub>	$\bar{U}_{pile_1}$	$\sigma^2_1$
(2)	3	10		Upile <sub>2-1</sub>	Upile <sub>2-2</sub>	Upile <sub>2-6</sub>	$\bar{U}_{pile_2}$	$\sigma^2_2$
(3)	3	20		Upile <sub>3-1</sub>	Upile <sub>3-2</sub>	Upile <sub>3-6</sub>	$\bar{U}_{pile_3}$	$\sigma^2_3$
(22)	5	50		Upile <sub>22-1</sub>	Upile <sub>22-2</sub>	Upile <sub>22-6</sub>	$\bar{U}_{pile_{22}}$	$\sigma^2_{22}$
(23)	5	60		Upile <sub>23-1</sub>	Upile <sub>23-2</sub>	Upile <sub>23-6</sub>	$\bar{U}_{pile_{23}}$	$\sigma^2_{23}$
(24)	5	70		Upile <sub>24-1</sub>	Upile <sub>24-2</sub>	Upile <sub>24-6</sub>	$\bar{U}_{pile_{24}}$	$\sigma^2_{24}$

Chaque réponse Upile<sub>i,j</sub> correspond à un essai liant la combinaison i des facteurs contrôlés à la combinaison j des facteurs bruits. Pour chacune des lignes i (N°1 à 24), nous calculons les moyennes arithmétiques des Upile<sub>i,j</sub> ( $\bar{U}_{pile_i}$ ) et la variance associée à cette réponse moyenne  $\sigma^2_i$ .

Le principal inconvénient des plans produits est le nombre élevé d'essais qu'ils nécessitent. Dans notre cas, le nombre de mesures nécessaires est égal à 24×6.

### V.5.1.2 Rapport signal/bruit (S/B)

Le rapport signal/bruit (S/B), défini par Taguchi, est le rapport entre l'optimum de la valeur de la réponse et la dispersion de la réponse en fonction des facteurs bruits [Pil99], [Sou94]. Dans ses études, Taguchi n'utilise pas de modèle prédictif. Il choisit simplement d'utiliser les réponses en position et dispersion combinées par le rapport S/B. Les facteurs étant souvent confondus avec des interactions, Taguchi se contente des effets de chaque facteur pour déterminer la configuration optimale.

Le rapport (S/B) permet de déterminer la combinaison des facteurs contrôlés permettant de minimiser la perte engendrée par les facteurs bruits. Taguchi définit trois fonctions liées à la recherche d'une valeur optimale de la réponse en considérant les différentes stratégies expérimentales définies par la Figure V- 13.

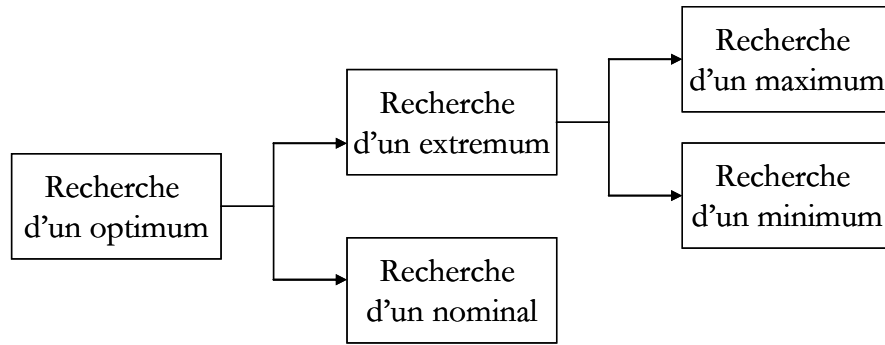


Figure V- 13 : Démarche permettant la recherche d'un optimum

Les trois rapports S/B (notés  $v_i$ ) exprimés en décibels et définis par Taguchi sont :

- Dans le cas d'une recherche de nominal :

$$v_i = S/B_i = -10 \log \left( \frac{\sum \bar{y}_i^2}{\sigma_i^2} \right) \quad (V. 16)$$

- Dans le cas d'une recherche d'un maximum :

$$v_i = S/B_i = -10 \log \left[ \frac{1}{\bar{y}^2} \left( 1 + 3 \frac{\sigma^2}{\bar{y}^2} \right) \right] \quad (V. 17)$$

- Dans le cas d'une recherche d'un minimum :

$$v_i = S/B_i = -10 \log (\sigma^2 + \bar{y}^2) \quad (V. 18)$$

Règle d'utilisation du rapport Signal/Bruit :

- Le but est de savoir si la variabilité observée dans les données est uniquement due au hasard ou s'il existe effectivement des différences significatives, dues au facteur bruit.
- La perte sera d'autant plus faible que le ratio S/B sera grand.

### V.5.1.3 Application à l'étude de la robustesse de la PàC vis-à-vis de la durée de fonctionnement

L'objectif du plan produit est de trouver la combinaison des facteurs qui permet à la fois de maximiser la tension de pile à tout instant et de réduire sa dispersion en fonction des conditions. Le choix des facteurs doit donc aboutir à :

- Minimiser la variance de la réponse,
- Maximiser la réponse.

Le meilleur compromis relatif au choix des facteurs est donné par le ratio S/B.

Le rapport S/B est calculé par la formule adaptée au cas d'une recherche de maximum (V. 17). Le calcul des effets relatifs aux facteurs peut être établi soit en prenant pour réponse la variance, soit en choisissant le rapport S/B comme variable de sortie. Les résultats sont présentés en considérant le ratio S/B comme la réponse étudiée (Figure V- 14) :

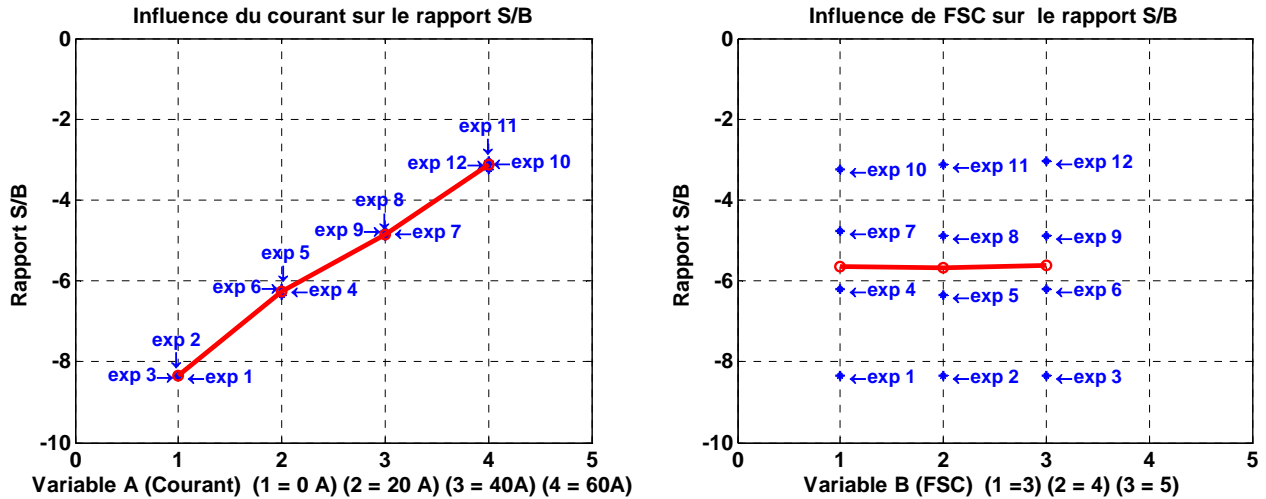


Figure V- 14 : Graphe des effets moyens du rapport S/B

La dépendance des performances de la pile en fonction du temps sera moins perçue pour un courant faible. Pour une augmentation de la tension de pile, et pour une réduction de l'effet du bruit (le temps), il vaut mieux fonctionner à un courant très faible (pas de surprise ici). Le choix de la surstœchiométrie cathode n'a pas d'impact visible sur le ratio S/B.

Le résultat du calcul de S/B peut être pris comme une simple information. En effet, par définition, nous « supportons » les effets des facteurs bruits sans pouvoir agir dessus. Cependant, l'optimisation du rapport S/B permet de jouer sur les interactions entre les facteurs bruits et les facteurs principaux afin de réduire l'influence des facteurs bruits.

Nous pouvons considérer que les analyses réalisées s'inscrivent dans le contexte d'une étude de fiabilité. La robustesse vis-à-vis du temps peut être recherchée conjointement à la robustesse face aux facteurs bruits [Pil97]. Dans ses travaux de thèse qui portent sur la conception de produits robustes et fiables, Sylvain Rochon propose de séparer les facteurs bruits des facteurs temps [Roc96]. Nous pouvons appliquer cette démarche au domaine qui nous intéresse en choisissant de réaliser trois études. La première met en œuvre le rapport Signal/Temps (S/T) où le bruit n'est rien d'autre que le facteur temps. La seconde utilise le rapport (S/B) et dans ce cas, le signal bruit correspond à la position des cellules au sein du stack. La troisième et dernière étude fait appel au rapport Signal/Bruit **global** S/(B+T) ; le bruit est à la fois constitué par le temps et par la position des cellules. En effet, si l'optimisation entre le ratio S/B et le ratio S/T donne lieu à des résultats contradictoires, la globalisation de l'optimisation (utilisation du ratio S/(B+T)) donnera la priorité au paramètre T ou B qui aura le plus de poids sur la réponse. Pour optimiser la fiabilité, il faut donc dissocier fiabilité et robustesse aux facteurs purement « bruits ».

Trois études préliminaires (non présentées ici) ont été menées en considérant les rapports S/B, S/T et S/(B+T). Les résultats obtenus pour ces trois études ont été les suivants :

- Dans le cas où le facteur bruit est le temps, la PàC apparaît comme étant plus robuste à courant faible.
- Dans le cas où le facteur bruit est relatif à la position de la cellule dans le stack, la PàC est plus robuste à courant fort et FSC faible.
- Dans le cas où le temps et la position de cellule sont considérés tous deux comme des bruits, la PàC est plus robuste à courant et FSC faibles.

Les résultats obtenus à partir des trois études réalisées montrent qu'il n'est pas possible de trouver directement de compromis par cette méthode. En effet, la robustesse face aux bruits est



parfois contradictoire avec la robustesse vis-à-vis du temps. L'optimum global trouvé dépendrait des poids relatifs qui auraient été donnés au temps et aux autres facteurs de bruit. L'optimisation globale par le ratio S/B pourrait être faite en mettant en œuvre une méthode de type désirabilité.

Pour résoudre le problème de manière quelque peu alternative, nous décidons par la suite d'utiliser la méthode des surfaces de réponse duale (soit, en anglais, « Dual Response Surfaces, DRS ») qui repose sur des études à la fois séparées et complémentaires de la réponse et de sa dispersion. Le choix de la méthode DRS nous a semblé avantageux dans la mesure où les surfaces de réponse doivent permettre ici de trouver visuellement des zones géométriques du plan courant – FSC correspondant à de « bons » compromis performances / variabilité.

## V.5.2 APPLICATION DE LA METHODE DES SURFACES DE REPONSE DUALE (DRS)

### V.5.2.1 Méthodologie DRS

En dépit des difficultés évoquées précédemment, l'approche de Taguchi et le recours au rapport S/B restent efficaces pour élaborer un produit robuste dans lequel les interactions liant les facteurs contrôlés sont supposées négligeables. Toutefois, cette technique d'optimisation ne permet pas au praticien d'acquérir d'informations tangibles sur les interactions liant les facteurs contrôlés, ni sur les interactions entre les facteurs contrôlés et les facteurs bruits. Les solutions de substitution mises en œuvre par Nair et al. (en 1992) ont permis d'aboutir à une meilleure connaissance du processus [Box78]. Dans ces travaux, l'analyse est accomplie à l'aide de modèles séparés pour la moyenne et la variance du processus étudié.

Nous reprenons la notation matricielle du modèle linéaire défini au chapitre II avec les vecteurs  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{z}$  qui représentent respectivement les facteurs contrôlés et les facteurs bruits :

$$y(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \hat{y}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) + \varepsilon \quad (\text{V. 19})$$

avec :

$\hat{y}(\mathbf{x}, \mathbf{z})$  : le vecteur des réponses prédites en fonction des facteurs contrôlés et des bruits,  
 $y(\mathbf{x}, \mathbf{z})$  : le vecteur des réponses mesurées en fonction des facteurs contrôlés et des bruits,  
 $\varepsilon$  : le vecteur des erreurs.

Le modèle de la surface de réponse en fonction des facteurs  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{z}$  s'écrit sous la forme :

$$\hat{y}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \hat{\beta}_0 + \mathbf{x}^t \hat{\beta} + \mathbf{x}^t \hat{\mathbf{B}} \mathbf{x} + \mathbf{z}^t \mathbf{c} + \mathbf{x}^t \hat{\Delta} \mathbf{z} \quad (\text{V. 20})$$

Avec :

$n$  : le nombre de facteurs contrôlables,

$m$  : le nombre de facteurs bruits,

$\hat{\beta}_0$  : l'estimation de la moyenne des réponses,

$\hat{\beta}$  : l'estimation des effets liés aux variables contrôlables,

$\hat{\mathbf{B}}$  : la matrice ( $n \times n$ ) des effets quadratiques et des interactions des facteurs contrôlés,

$\mathbf{c}$  : l'estimation des effets des facteurs bruits,

$\hat{\Delta}$  : la matrice ( $n \times m$ ) de l'interaction type  $\mathbf{x} \times \mathbf{z}$  (facteur contrôlé  $\times$  facteur bruit).

L'ajustement des paramètres du modèle adopté, et décrit par l'équation (V. 19), est réalisé avec la méthode des moindres carrés.

$$y(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \beta_0 + \mathbf{x}^t \boldsymbol{\beta} + \mathbf{x}^t \mathbf{B} \mathbf{x} + \mathbf{z}^t \boldsymbol{\gamma} + \mathbf{x}^t \Delta \mathbf{z} + \varepsilon \quad (\text{V. 21})$$

$$\mathbf{x} = \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_n \end{Bmatrix}, \boldsymbol{\beta} = \begin{Bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \beta_n \end{Bmatrix}, \mathbf{z} = \begin{Bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ z_m \end{Bmatrix}, \boldsymbol{\gamma} = \begin{Bmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \gamma_m \end{Bmatrix}, \Delta = \begin{bmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \cdots & \cdots & \delta_{1m} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \delta_{n1} & \delta_{n2} & \cdots & \cdots & \delta_{nm} \end{bmatrix} \quad (\text{V. 22})$$

Dans l'approche DRS, deux modèles empiriques sont habituellement établis pour décrire la moyenne et la variance de la réponse. Les facteurs bruits sont considérés comme étant des variables aléatoires ayant une moyenne égale à zéro et une variance  $\sigma_z^2$  :

$$E(\mathbf{z}) = 0, \quad \text{Var}(\mathbf{z}) = \sigma_z^2 \mathbf{I}_m \quad (\text{V. 23})$$

$E(\mathbf{z})$  : moyenne (ou espérance) de la variable aléatoire  $\mathbf{z}$ ,  
 $\text{Var}(\mathbf{z})$  : variance de  $\mathbf{z}$ ,  
 $\sigma_z$  : écart type de  $\mathbf{z}$ .

Le modèle de la surface de réponse de la moyenne est donné par l'équation (V. 23) :

$$E_z[y(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = \beta_0 + \mathbf{x}^t \boldsymbol{\beta} + \mathbf{x}^t \mathbf{B} \mathbf{x} \quad (\text{V. 24})$$

L'équation (V. 30) représentera la surface de réponse de la variance du processus. Le coefficient  $\sigma_z$  est l'écart type du facteur bruit et  $\sigma^2$  est la variance globale de la réponse.

$$\text{Var}_z[y(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = \text{Var}_z \left\{ \left[ \boldsymbol{\gamma}^t + \mathbf{x}^t \Delta \right] \mathbf{z} \right\} + \sigma^2 \quad (\text{V. 25})$$

$$\text{avec : } \sigma^2 = \frac{\text{SCE}}{N - p} \quad (\text{V. 26})$$

$$\text{Or : } \quad \text{Var}_z \left[ \mathbf{a}^t \mathbf{z} \right] = \mathbf{a}^t [\text{Var}(\mathbf{z})] \mathbf{a} \quad (\text{V. 27})$$

$$\text{Donc : } \quad \text{Var}_z[y(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = \sigma_z^2 \cdot \left[ \boldsymbol{\gamma}^t + \mathbf{x}^t \Delta \right] \cdot \left[ \boldsymbol{\gamma}^t + \mathbf{x}^t \Delta \right]^t + \sigma^2 \quad (\text{V. 28})$$

Ces deux relations empiriques (V.24 et V.28) sont employées simultanément pour chercher l'optimum qui correspond à la fois à la réponse la plus élevée et à la variance moindre sur le processus. Dans le prochain paragraphe, la méthodologie DRS est appliquée à l'analyse de l'essai de vieillissement de la PaC, tout d'abord en considérant le temps comme unique facteur de bruit.

### V.5.2.2 Détermination des conditions de fonctionnement robuste en fonction du temps de vieillissement

L'originalité de la démarche réside donc dans l'emploi simultané de la caractéristique de la variance (ou de l'écart type) et de la moyenne pour former un système dual de réponse.

La méthode DRS reprend la même démarche méthodologique que celle adoptée lors de la construction de tout PE, et notamment celle des plans produits de Taguchi qui consiste à croiser deux plans, un pour les facteurs contrôlés (le plan principal) et un second pour les facteurs bruits (le plan bruit). Le plan produit consistera à répéter les expériences du plan principal pour chaque configuration des paramètres bruits apparaissant dans le plan produit. Cette présentation originale permet de réaliser la double optimisation qui permettra d'obtenir des systèmes fonctionnant de façon optimale, même dans un environnement bruité. Dans notre étude, la réponse représente la tension de sortie de la PàC (Upile). Les facteurs contrôlés sont le courant de charge (I) et le taux de surstoéchiométrie d'air (FSC). Ces deux facteurs forment un plan principal de dimensions (8 × 3). Le facteur bruit est le temps de vieillissement (t). Les niveaux adoptés pour les facteurs sont récapitulés dans le Tableau V- 8. Le plan produit résultant est résumé par le Tableau V- 9.

Tableau V- 8 : Niveaux des facteurs

Facteurs	Niveaux			
	Mini.	Intermédiaire	Maxi.	Niveaux
I	0A	Pas de 10A	70A	8
FSC	3	4	5	3
t	0h	Instants de caractérisation	1000h	16

Tableau V- 9 : Plan produit étudié avec pour facteur bruit : le temps de vieillissement

Plan principal, Facteurs contrôlables : <b>x</b>			Plan produit, facteur bruit : <b>z</b>			
			n°	(1)	(2)	(16)
n°	FSC	I	t	H0	H101	H995
(1)	3	0		Upile <sub>1-1</sub>	Upile <sub>1-2</sub>	Upile <sub>1-16</sub>
(2)	3	10		Upile <sub>2-1</sub>	Upile <sub>2-2</sub>	Upile <sub>2-16</sub>
(3)	3	20		Upile <sub>3-1</sub>	Upile <sub>3-2</sub>	Upile <sub>3-16</sub>
(22)	5	50		Upile <sub>22-1</sub>	Upile <sub>22-2</sub>	Upile <sub>22-16</sub>
(23)	5	60		Upile <sub>23-1</sub>	Upile <sub>23-2</sub>	Upile <sub>23-16</sub>
(24)	5	70		Upile <sub>24-1</sub>	Upile <sub>24-2</sub>	Upile <sub>24-16</sub>

#### 1. Modélisation

Le modèle sous-jacent destiné à la construction d'un PE relatif à l'analyse par DRS peut être présenté sous la forme générale (V. 18). Dans le cas présent, la tension de pile s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned}
 U_{pile} = & \beta_0 + \beta_1 \cdot I + \beta_2 \cdot FSC + \beta_{11} \cdot I^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 \\
 & + \beta_{12} \cdot I \cdot FSC + \gamma \cdot t + \delta_1 \cdot I \cdot t + \delta_2 \cdot FSC \cdot t + \varepsilon
 \end{aligned}
 \tag{V. 29}$$

Les paramètres du modèle sont calculés en utilisant une régression (méthode des moindres carrés) permettant d'obtenir une estimation non biaisée des coefficients par minimisation de la somme des carrés des résidus.

$$\begin{cases} \beta_0 = 1.7896 \\ \beta = [\beta_1 \quad \beta_2]^t = [-0.6202 \quad 0.0292]^t \\ B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 \\ \beta_{12}/2 & \beta_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.3250 & 0.0443/2 \\ 0.0443/2 & -0.0123 \end{bmatrix} \\ \gamma = -0.1199 \\ \Delta = [\delta_1 \quad \delta_2]^t = [-0.0657 \quad 0.0617]^t \end{cases} \quad (V. 30)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_{pile} = & 1.7896 - 0.6202 \cdot I + 0.0292 \cdot FSC + 0.3250 \cdot I^2 - 0.0123 \cdot FSC^2 \\ & + 0.0443 \cdot I \cdot FSC - 0.1199 \cdot t - 0.0657 \cdot I \cdot t + 0.0617 \cdot FSC \cdot t \end{aligned} \quad (V. 31)$$

L'expression générale du modèle de la moyenne  $E_{z=t}$  est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{z=t}[U_{pile}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] &= \beta_0 + \beta_1 \cdot I + \beta_2 \cdot FSC + \beta_{11} \cdot I^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 \\ &\quad + \beta_{12} \cdot I \cdot FSC \\ E_{z=t}[U_{pile}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] &= 1.7896 - 0.6202 \cdot I + 0.0292 \cdot FSC + 0.3250 \cdot I^2 \\ &\quad - 0.0123 \cdot FSC^2 + 0.0443 \cdot I \cdot FSC \end{aligned} \quad (V. 32)$$

Il est alors possible de tracer la surface de réponse relative à la moyenne du processus :

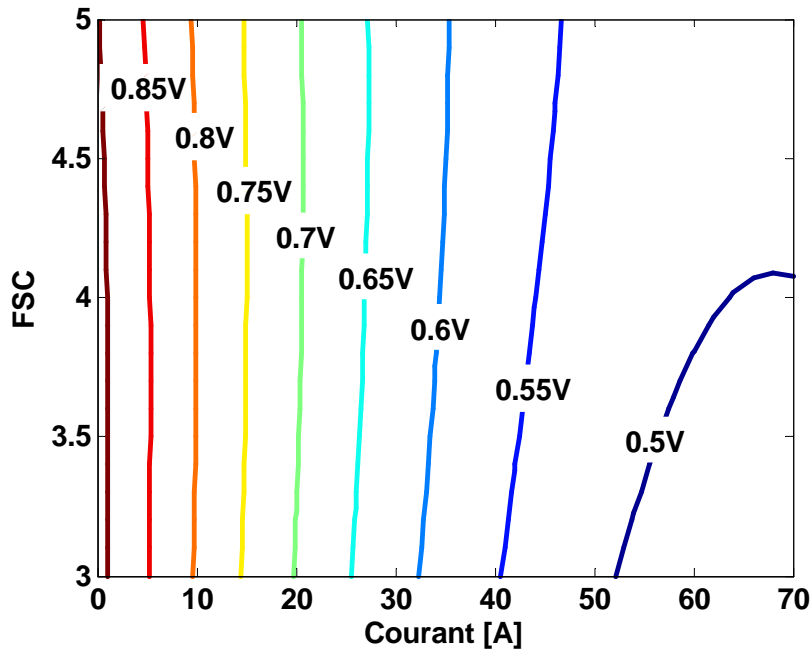


Figure V- 15 : Surface de réponse relative à la moyenne du processus rapporté à une cellule

L'équation de la surface de réponse liée à la variance du processus peut être écrite comme suit :

$$\begin{aligned} \text{Var}_{z=t}[\text{Upile}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] &= \sigma_{z=t}^2 \cdot (\gamma + \delta_1 \cdot I + \delta_2 \cdot \text{FSC})^2 + \sigma^2 \\ \text{Var}_{z=t}[\text{Upile}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] &= \sigma_{z=t}^2 \cdot (-0.1199 - 0.0657 \cdot I + 0.0617 \cdot \text{FSC})^2 + \sigma^2 \end{aligned} \quad (\text{V. 33})$$

avec  $\sigma_{z=t}^2 = 0.3401$  et  $\sigma^2 = 0.0064$

Cette relation rend possible le tracé de la surface de réponse relative à la variance du processus :

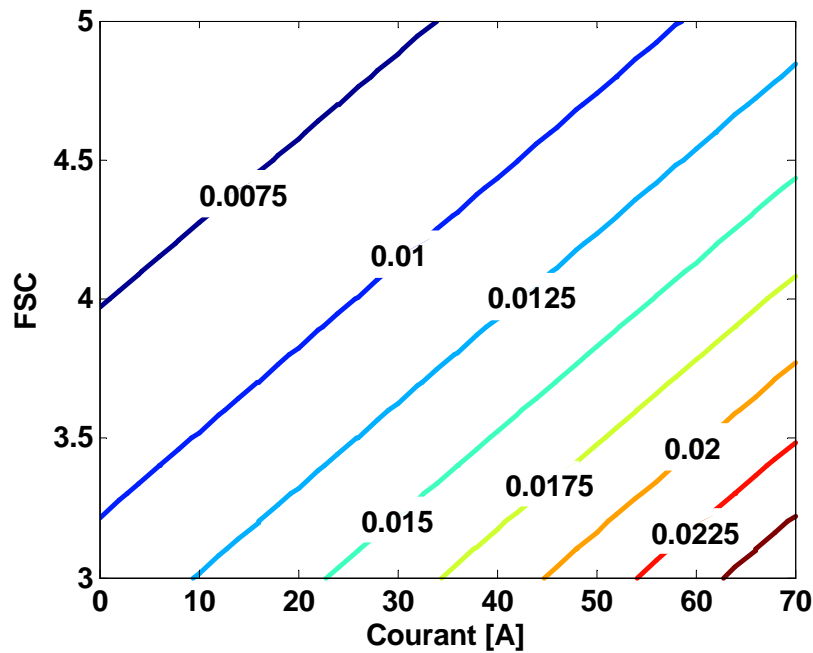


Figure V- 16 : Surface de réponse relative à la variance du processus

Les courbes iso-réponses de la moyenne et de la variance sont superposées afin d'obtenir la surface de réponse duale liée à la tension de pile (Figure V- 17). La courbe iso-réponse de la moyenne montre que la valeur de la tension de pile est plus élevée pour  $\text{FSC} = 5$ , aux plus fortes valeurs de courant ( $I > 30\text{A}$ ). Le facteur de surstoechiométrie cathode n'a pas d'impact significatif sur la tension pour des courants inférieurs à  $30\text{A}$ . La courbe iso-réponse de la variance révèle que la variabilité de la tension de pile en fonction du temps de vieillissement est minimale pour des valeurs de courants basses et  $\text{FSC} = 5$ .

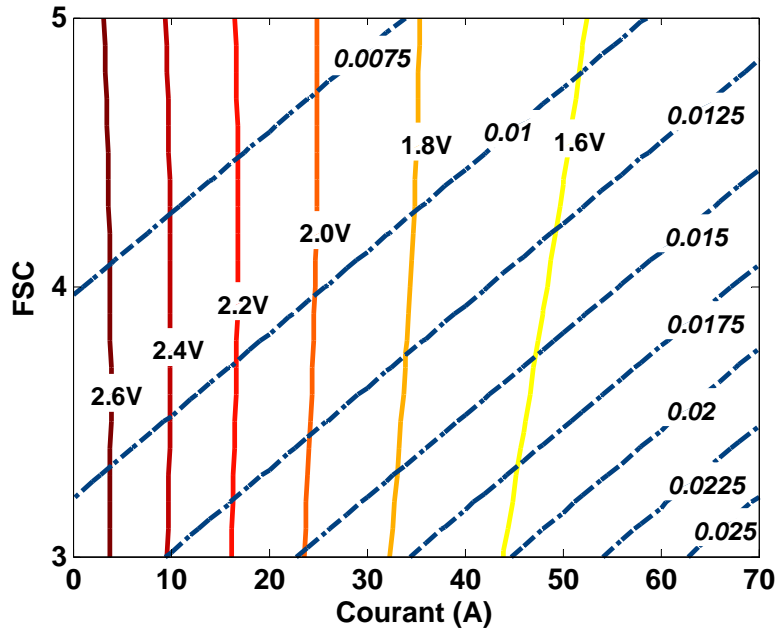


Figure V- 17 : Surface de réponse duale pour la tension de pile

## 2. Optimisation

L'optimisation du fonctionnement de la PàC peut être faite en considérant des valeurs données de courant électrique délivré. Dans ce cas, les valeurs optimales de FSC et du courant de charge sont choisies d'une part pour atteindre une puissance élevée et d'autre part pour réduire l'impact de la durée de vieillissement sur les performances de la pile (variance minimale, robustesse élevée). La Figure V- 18 fait apparaître la surface de réponse duale relative à la puissance d'une cellule « moyenne ». Par exemple, pour une valeur cible de puissance de cellule égale à 30W, il vaut mieux fonctionner à un courant de 57A, ceci afin d'obtenir un rendement de tension le plus élevé possible. Pour cette valeur de courant, FSC = 5 réduira l'impact du temps de vieillissement sur la variabilité de la tension de pile.

La variance du processus relative à la puissance électrique de la cellule moyenne définie est calculée à partir de variance de la tension de pile :

$$\text{Var}_{z=t} [I \times U_{\text{pile}} / 3] = I^2 \times \text{Var}_{z=t} [U_{\text{pile}}] / 9 \quad (\text{V. 34})$$

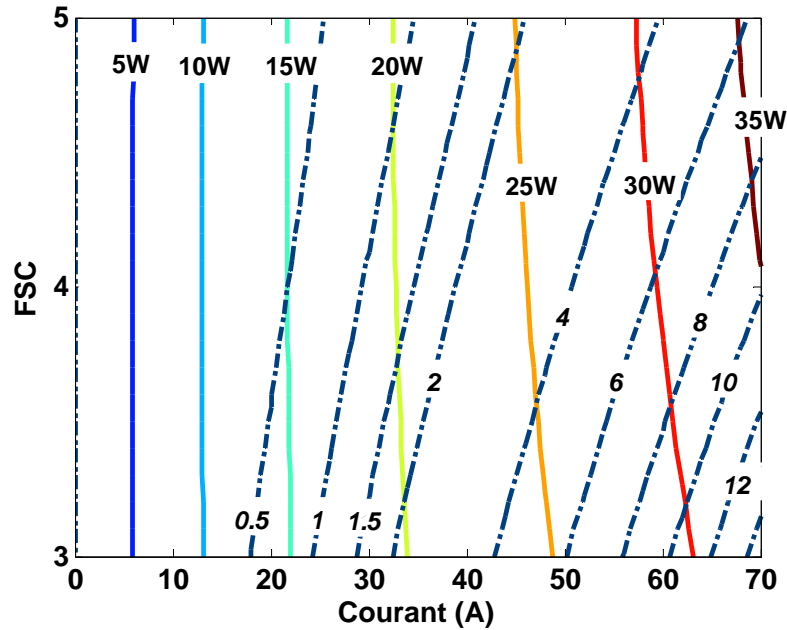


Figure V- 18 : La surface de réponse duale relative à la puissance d'une cellule moyenne

### V.5.2.3 Détermination des conditions de fonctionnement robuste en fonction de la position de la cellule dans le stack

L'étude précédente montre qu'il est envisageable et possible de considérer la durée (ou le temps) de vieillissement comme un facteur de bruit. La position de la cellule au sein du stack peut l'être également, avec l'objectif d'éviter des déviations trop grandes des tensions de cellules liées par exemple à l'état des coeurs de pile (noyage ou assèchement). Le but étant de réduire la variabilité entre les trois tensions de cellules, d'obtenir ainsi un fonctionnement plus stable et robuste de la PàC. Dans cette optique, un nouveau plan produit est mis en œuvre. Les facteurs contrôlés sont les suivants : courant de charge, FSC et temps de vieillissement. Le facteur bruit est représenté par la position des cellules dans la pile (n). Les niveaux adoptés pour les facteurs apparaissent au sein du Tableau V- 10. La réponse Ucell fait référence à la tension d'une cellule « moyenne ».

Tableau V- 10 : Plan produit où le facteur bruit correspond à la position de cellule dans le stack

Plan principal, Facteur contrôlable : <b>x</b>				Plan bruit, facteur bruit : <b>z</b>			
				n°	(1)	(2)	(3)
				Cellule	1	2	3
N°	I	FSC	t				
(1)	0	3	0		Ucell <sub>1-1</sub>	Ucell <sub>1-2</sub>	Ucell <sub>1-3</sub>
(2)	0	3	101		Ucell <sub>2-1</sub>	Ucell <sub>2-2</sub>	Ucell <sub>2-3</sub>
(3)	0	3	190		Ucell <sub>3-1</sub>	Ucell <sub>3-2</sub>	Ucell <sub>3-3</sub>
(382)	70	5	855		Ucell <sub>382-1</sub>	Ucell <sub>382-2</sub>	Ucell <sub>382-3</sub>
(383)	70	5	923		Ucell <sub>383-1</sub>	Ucell <sub>383-2</sub>	Ucell <sub>383-3</sub>
(384)	70	5	995		Ucell <sub>384-1</sub>	Ucell <sub>384-2</sub>	Ucell <sub>384-3</sub>

Le modèle correspondant à la tension de cellule moyenne  $U_{cell}$  peut être exprimé par l'équation (V. 35) :

$$\begin{aligned} U_{cell} = & \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I + \beta_{11} \cdot t^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 + \beta_{33} \cdot I^2 \\ & + \beta_{12} \cdot t \cdot FSC + \beta_{13} \cdot t \cdot I + \beta_{23} \cdot FSC \cdot I + \gamma \cdot n + \delta_1 \cdot t \cdot n \\ & + \delta_2 \cdot FSC \cdot n + \delta_3 \cdot I \cdot n + \epsilon \end{aligned} \quad (V. 35)$$

avec :

$$\left\{ \begin{aligned} \beta_0 &= 0.6054 \\ \beta &= [\beta_1 \ \beta_2 \ \beta_3]^t = [-0.0365 \ 0.0089 \ -0.1740]^t \\ B &= \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 & \beta_{13}/2 \\ \beta_{12}/2 & \beta_{22} & \beta_{23}/2 \\ \beta_{13}/2 & \beta_{23}/2 & \beta_{33} \end{bmatrix} \\ B &= \begin{bmatrix} -0.02 & 0.0214/2 & -0.0271/2 \\ 0.0214/2 & -0.0041 & 0.0169/2 \\ -0.0271/2 & 0.0169/2 & 0.0689 \end{bmatrix} \\ \gamma &= -0.0034 \\ \Delta &= [\delta_1 \ \delta_2 \ \delta_3]^t = [0.0193 \ -0.0092 \ 0.0164]^t \end{aligned} \right. \quad (V. 36)$$

L'expression du modèle général de la moyenne  $E_{z=n}$  est établie utilisant la relation (V. 24) par :

$$\begin{aligned} E_{z=n}[U_{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = & \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot FSC + \beta_3 \cdot I + \beta_{11} \cdot t^2 + \beta_{22} \cdot FSC^2 \\ & + \beta_{33} \cdot I^2 + \beta_{12} \cdot t \cdot FSC + \beta_{13} \cdot t \cdot I + \beta_{23} \cdot FSC \cdot I \end{aligned} \quad (V. 37)$$

L'équation générale de la variance est écrite comme suit, en utilisant la relation (V. 28) :

$$Var_{z=n}[U_{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = \sigma_{z=n}^2 \cdot (\gamma + \delta_1 \cdot t + \delta_2 \cdot FSC + \delta_3 \cdot I)^2 + \sigma^2 \quad (V. 38)$$

avec :

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{z=n}^2 &= 0.6667 \\ \sigma^2 &= 4.9212 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right. \quad (V. 39)$$

Les surfaces de réponse liées à la moyenne et à la variance sont représentées au moyen de courbes iso-réponses et superposées. Les courbes correspondantes peuvent être tracées dans le plan Courant de charge – FSC pour différents instants de caractérisation. La Figure V-19 présente les surfaces de réponses relatives à la moyenne et à la variance de la puissance électrique d'une cellule moyenne pour deux instants de caractérisation différents : Hinit et H995 correspondant respectivement au début et à la fin de l'essai d'endurance. Au début de l'essai (à Hinit), le facteur FSC n'a pas une grande influence sur le rendement de la pile : les courbes de niveaux associées au modèle de la moyenne calculée pour la puissance sont presque verticales. La



variance est minimale pour des valeurs de courants faibles. Pour une valeur cible de puissance de cellule « moyenne » égale à 30W, un courant proche de 53A et une valeur de FSC faible permettent de réduire la disparité entre les tensions de cellules. À la fin de l'essai (à H995), la Figure V- 19 montre que la puissance électrique de 30W ne peut seulement être atteinte qu'avec FSC = 5. Pour des puissances inférieures, ce taux de surstoechiométrie cathode réduit au minimum la variabilité entre les différents comportements de cellules (probablement parce qu'une forte FSC participe à une meilleure évacuation de l'eau liquide dans la pile). Toutes ces observations, faites pour les instants de caractérisations Hinit et H995, suggèrent que le taux de surstoechiométrie cathode pourrait être adapté en fonction du déroulement de l'essai de vieillissement, ce qui induirait alors une évolution de la commande du compresseur d'air au cours du temps.

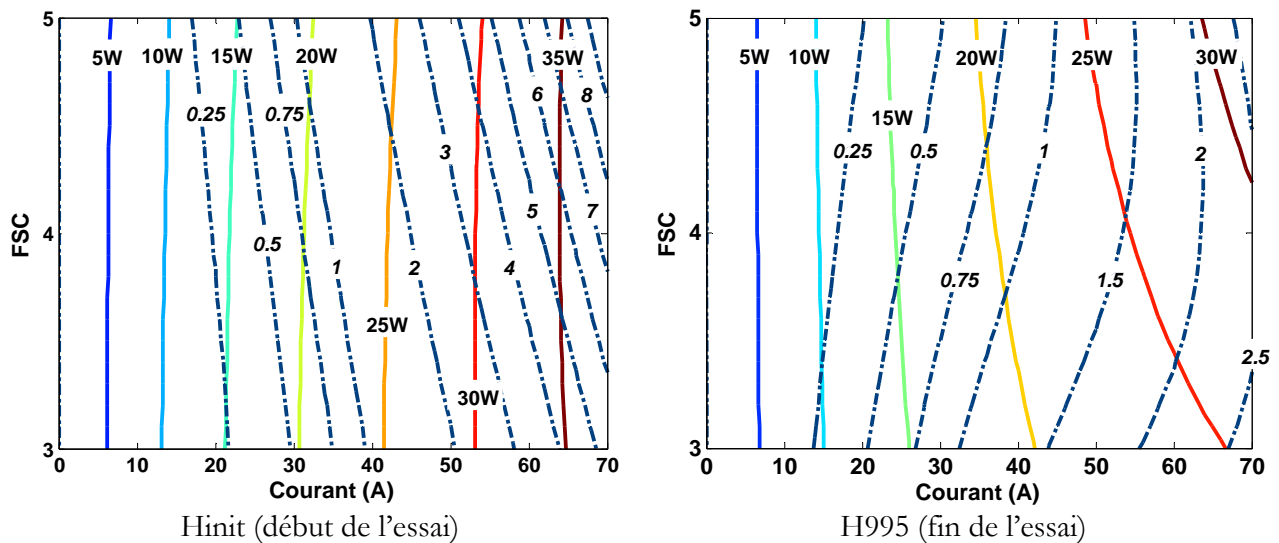


Figure V- 19 : Surfaces de réponse duales pour différents instants de caractérisation

#### V.5.2.4 Détermination des conditions de fonctionnement robuste en fonction du temps de vieillissement et de la position des cellules au sein du stack

Les facteurs contrôlables sont le courant de charge et FSC. Le plan bruit est constitué du temps de vieillissement (t) et de la position des cellules dans la pile (n). Les niveaux retenus pour les facteurs sont les mêmes que précédemment (Tableau V. 8).

Tableau V- 11 : Plan produit avec comme facteurs bruits : le temps de vieillissement et la position de la cellule dans le stack

Plan principal, Facteur contrôlable : <b>x</b>			Plan bruit, deux facteurs bruits : <b>z</b>			
			n°	(1)	(2)	(48)
			t	H0	H101	H995
			Cellules	1	1	3
N°	FSC	I				
(1)	3	0		Ucell <sub>1-1</sub>	Ucell <sub>1-2</sub>	Ucell <sub>1-48</sub>
(2)	3	10		Ucell <sub>2-1</sub>	Ucell <sub>2-2</sub>	Ucell <sub>2-48</sub>
(3)	3	20		Ucell <sub>3-1</sub>	Ucell <sub>3-2</sub>	Ucell <sub>3-48</sub>
(22)	5	50		Ucell <sub>22-1</sub>	Ucell <sub>22-2</sub>	Ucell <sub>22-48</sub>
(23)	5	60		Ucell <sub>23-1</sub>	Ucell <sub>23-2</sub>	Ucell <sub>23-48</sub>
(24)	5	70		Ucell <sub>24-1</sub>	Ucell <sub>24-2</sub>	Ucell <sub>24-48</sub>

Le modèle relatif à la tension de cellule moyenne Ucell peut être exprimé par l'équation (V. 40) :

$$\begin{aligned}
 U_{\text{cell}} = & \beta_0 + \beta_1 \cdot I + \beta_2 \cdot \text{FSC} + \beta_{11} \cdot I^2 + \beta_{22} \cdot \text{FSC}^2 \\
 & + \beta_{12} \cdot I \cdot \text{FSC} + \gamma_t \cdot t + \gamma_n \cdot n + \delta_{t1} \cdot I \cdot t \\
 & + \delta_{t2} \cdot \text{FSC} \cdot t + \delta_{n1} \cdot I \cdot n + \delta_{n2} \cdot \text{FSC} \cdot n + \varepsilon
 \end{aligned} \quad (\text{V. 40})$$

avec :

$$\begin{cases}
 \beta_0 = 0.5920 \\
 \beta = [\beta_1 \quad \beta_2]^t \\
 \beta = [-0.1978 \quad 0.0095]^t \\
 B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 \\ \beta_{12}/2 & \beta_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1043 & 0.0146/2 \\ 0.0146/2 & -0.0038 \end{bmatrix} \\
 \gamma = [\gamma_t \quad \gamma_n]^t = [-0.0384 \quad -0.0027]^t \\
 \Delta = \begin{bmatrix} \delta_{t1} & \delta_{n1} \\ \delta_{t2} & \delta_{n2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.0190 & -0.0185 \\ 0.0203 & -0.0089 \end{bmatrix}
 \end{cases} \quad (\text{V. 41})$$

L'expression du modèle général de la moyenne  $E_{z=(t+n)}$  est donnée par :

$$\begin{aligned}
 E_{z=(t,n)}[U_{\text{cell}}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = & \beta_0 + \beta_1 \cdot I + \beta_2 \cdot \text{FSC} + \beta_{11} \cdot I^2 + \beta_{22} \cdot \text{FSC}^2 \\
 & + \beta_{12} \cdot I \cdot \text{FSC}
 \end{aligned} \quad (\text{V. 42})$$

L'équation générale de la variance est écrite comme suit :

$$\begin{aligned}
 \text{Var}_{z=(t,n)}[U_{\text{cell}}(\mathbf{x}, \mathbf{z})] = & \sigma_{zt}^2 \cdot (\gamma_t + \delta_{t1} \cdot I + \delta_{t2} \cdot \text{FSC})^2 \\
 & + \sigma_{zn}^2 \cdot (\gamma_n + \delta_{n1} \cdot I + \delta_{n2} \cdot \text{FSC})^2 + \sigma^2
 \end{aligned} \quad (\text{V. 43})$$

avec :

$$\begin{cases} \sigma_{zt}^2 = 0.3395 & \sigma_{tn}^2 = 0.6672 \\ \sigma^2 = 8.1674 \cdot 10^{-4} \end{cases} \quad (V. 44)$$

La surface duale résultante apparaît sur la Figure V- 20.

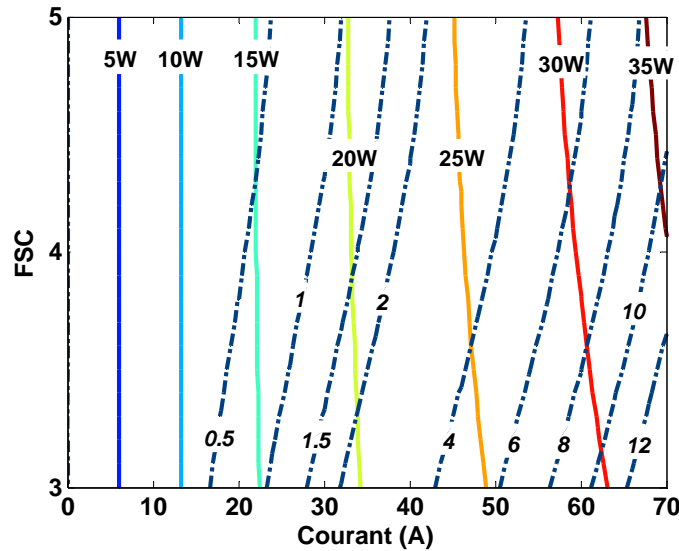


Figure V- 20 : Surface duale pour la puissance d'une cellule moyenne

Pour une puissance électrique cible de 30W (puissance ramenée à une cellule moyenne), FSC = 5 peut être choisi. Ainsi, d'une part le rendement électrique de la cellule moyenne sera élevé puisqu'une valeur de courant égale à 58A seulement sera nécessaire pour atteindre la puissance considérée. D'autre part, la variance due au temps de vieillissement et à la position des cellules sera réduite. Évidemment, un fort FSC implique une consommation plus élevée au niveau du compresseur alimentant la pile en air.

## V.6 CONCLUSION DU CHAPITRE V

Pour réaliser une analyse de résultats issus d'un essai de vieillissement d'une PàC PEM 100W dotée de trois cellules et ayant fonctionné en régime stationnaire sur 1000h, nous avons eu recours à la méthode des surfaces de réponses (MSR). Celle-ci constitue en quelque sorte le deuxième volet de la méthodologie des plans d'expériences, le premier volet correspondant à la technique du criblage. Dans l'approche MSR, des modèles polynomiaux du second degré sont généralement adoptés. Leurs coefficients sont estimés à partir des résultats d'essais et des approximations du comportement du système étudié sont ainsi fournies. La prise en compte du vecteur des résidus constitue alors le point central pour la détermination de la qualité des modèles déduits des plans d'expériences. Dans nos travaux, nous avons mis en œuvre de tels modèles puis employé des représentations par surfaces de réponses et iso-réponses relatives à la tension de la pile étudiée. Une méthode particulière a également été mise en œuvre pour améliorer localement

la qualité de l'ajustement du modèle aux données collectées pendant les premiers instants de caractérisation. La démarche générale adoptée a permis de déterminer les conditions de fonctionnement (niveaux du courant de charge, du facteur de surstoechiométrie cathode) mettant en évidence le vieillissement de la pile et la dégradation de ses performances. La MSR permet la recherche d'un optimum dans le domaine expérimental considéré ; elle consiste à rechercher une combinaison des facteurs permettant de satisfaire au mieux aux exigences exprimées en terme de réponse optimale. Dans notre cas, les résultats de l'optimisation réalisée ont notamment mis en évidence la possibilité de fonctionner à des surstoechiométries faibles pendant les premières heures de fonctionnement de la PàC. Après 200h voire 300h, en fonction de la valeur du courant, les rendements de tension les plus élevés ne sont plus atteints que pour des fortes valeurs de FSC (égales à cinq).

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons étudié plus particulièrement la robustesse de la PàC vis-à-vis du temps et de ses conditions opératoires durant l'essai d'endurance. Des conditions de fonctionnement optimales ont été déterminées pour obtenir d'une part un rendement électrique le plus élevé possible, et d'autre part une variabilité en fonction du temps et au niveau des tensions de cellules la plus faible possible, ceci de manière à aboutir à une fiabilité potentiellement plus grande (réduction de l'impact du vieillissement sur les performances et diminution de l'occurrence des noyages ou des points chauds par exemple). L'approche des surfaces de réponses duales (DRS) a été appliquée pour estimer les rôles respectifs des facteurs courant, FSC, durée du vieillissement et position des cellules dans la pile sur le niveau de la tension du stack.

D'une manière générale, le travail présenté dans ce chapitre a montré que la MSR est un moyen approprié pour la caractérisation, l'analyse et l'amélioration d'un système complexe tel qu'une PàC.



# Chapitre VI

Intérêt des PE  
pour la  
modélisation  
physique

# Chapitre VI

---

## Intérêt des PE pour la modélisation physique

### VI.1 INTRODUCTION

---

Ce chapitre constitue une ouverture vers des travaux de recherche futurs qui pourraient être menés en utilisant la méthodologie des plans d'expérience (MPE) dans le domaine des PàC et en particulier dans l'optique du développement de modèles de connaissance. Nous pensons en effet que la MPE peut être très utile pour définir et organiser les essais destinés à obtenir des données permettant le calage et la validation de modèles physiques. La technique des PE doit aussi offrir une aide tout à fait pertinente afin de juger du niveau utile de complexité à adopter lors de l'élaboration ou lors du choix d'un modèle physique de pile ou de système pile, en vue d'une application donnée.

Dans ce chapitre, nous montrons à travers trois exemples différents, comment la MPE peut être mise en œuvre pour caractériser des zones physiques particulières de la PàC, à savoir : les plaques bipolaires distribuant les gaz et les pertes de charges associées au passage des réactifs en leur sein, puis la membrane polymère et sa résistivité qui varie en fonction des conditions d'humidification. En dernier lieu, nous nous intéressons à nouveau à l'aspect vieillissement des PàC.

## VI.2 ANALYSE DES PERTES DE CHARGES DANS DES PLAQUES BIPOLAIRES DISTRIBUANT LES GAZ

### VI.2.1 INTRODUCTION

Dans le but de modéliser un générateur PàC, ses différents éléments et actionneurs assurant le passage et le conditionnement des gaz, le L2ES et l'INRETS ont développé une modélisation dynamique de type monophasique (chaque réactif est pris sous la seule forme d'un mélange gazeux ; la présence d'eau liquide n'est pas prise en compte), basée sur une analogie électricité – fluide [Chn05a] [Chn05b] [Chn04]. Chaque organe ou canalisation est représenté par un circuit RC (Résistance Capacité) qui permet de décrire d'une part les pertes de charges liées aux fluides, d'autre part le volume occupé par le mélange gazeux. Ce type de représentation macroscopique permet en génie électrique d'appréhender et de représenter de manière relativement aisée des mécanismes simples issus de la mécanique des fluides. Cette approche permet également de résoudre les problèmes de causalité rencontrés dans la phase de la modélisation multi-physique, correspondant au choix des variables d'entrée et de sortie pour les sous-modèles.

Les lignes air et hydrogène de deux bancs d'essais (1kW et 10kW) disponibles sur la plateforme de Belfort ont ainsi été modélisées dans l'environnement Matlab-Simulink. Le calage et la validation des modèles ont été effectués à partir d'essais réalisés en statique et sur des profils de mission temps - courant. Des stratégies de pilotage des fluides ont ensuite été élaborées, implantées et testées en simulation [Chn04].

Lors du mouvement d'un fluide dans une installation, la variation de la pression due à une restriction ou à un organe (canalisation, débitmètre, vanne, détendeur...) conduit à une perte de charge. Une expression possible des pertes de charge est donnée ci-dessous :

$$\Delta P = R_f \cdot Q^2 \quad (\text{VI- } 1)$$

avec :

$\Delta P$ :	la perte de charge en [bar]
$Q$ :	le débit massique du fluide en [Nm <sup>3</sup> /h] ou [Nl/min]
$R_f$ :	la résistance fluide (ou « hydraulique »)

Le principe de la modélisation retenue repose essentiellement sur l'analogie suivante :

$\Delta V$ : Différence de potentiel	Par analogie →	$\Delta P$ : Perte de charge
$I$ : Courant électrique	Par analogie →	$Q$ : Débit fluide
$R_e$ : Résistance électrique	Par analogie →	$R_f$ : Résistance fluide

Ainsi, dans le cas d'une conduite représentée par un organe de volume  $V$  et une résistance fluide  $R_f$ , les frottements liés aux pertes de charges sont pris en compte par le biais d'une résistance électrique tandis que le volume de gaz est représenté par une capacité. Les canaux d'une plaque distributrice (anode ou cathode) peuvent également être représentés d'une manière analogue.



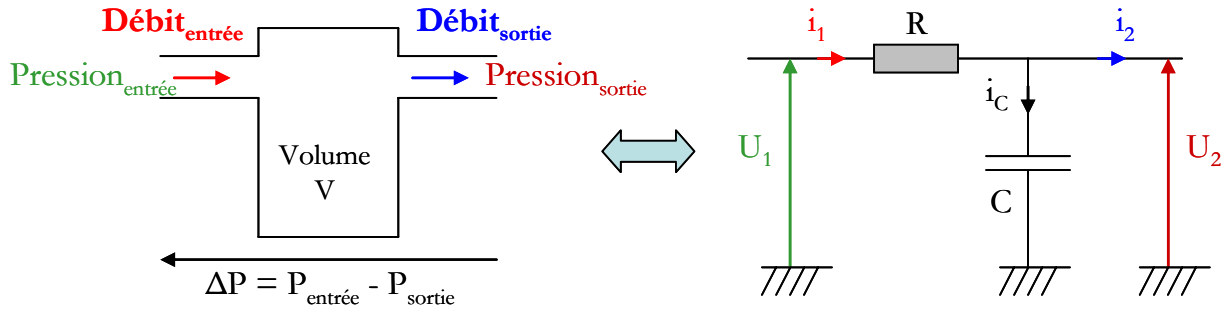


Figure VI- 1 : Représentation d'une conduite de volume V et de résistance  $R_f$

Nous avons souhaité savoir dans quelle mesure l'approche monophasique s'avérerait satisfaisante en considérant le cas particulier de la détermination des pertes de charge côté cathode et anode d'un stack ne débitant aucun courant. Un plan d'expériences a donc été défini, à partir de différents facteurs : température de pile, température de rosée de l'air et hygrométrie relative en entrée de stack. Cette étude doit permettre de montrer comment réaliser le calage des modèles élémentaires fluidiques utilisés pour représenter les pertes de charge occasionnées par les plaques distributrices de gaz réactifs.

### VI.2.2 ETUDE PAR LA MPE

L'étude a été réalisée sur une pile de puissance nominale 500W, acquise auprès du constructeur allemand ZSW. Ce type de pile a déjà été utilisé lors des travaux décrits dans le chapitre III. Les plaques bipolaires sont en graphite usiné. Le stack est alimenté en hydrogène sec et en air humidifié ; il fonctionne à pression atmosphérique, avec une surpression autorisée jusqu'à 500mbars. Des informations supplémentaires sur le dispositif de test peuvent être trouvées dans le chapitre III. Le contrôle de la température de rosée est assuré au moyen d'un humidificateur à bulles couplé à un échangeur air/ eau froide [Mor03] [Har03rapport INRETS]. Le contrôle de l'humidité relative en amont du stack est effectué grâce à un réchauffeur.

L'objectif du PE est donc de parvenir à mieux cerner les influences de la température de pile, de la température de rosée de l'air, de l'hygrométrie relative en entrée de stack et du débit d'air sur les pertes de charges amont - aval du stack, à l'anode et à la cathode.

### VI.2.3 ETUDE DES PERTES DE CHARGES DANS LE COMPARTIMENT CATHODIQUE

Les facteurs du plan étudié sont : la température de pile ( $T_p$ ), la température de rosée ( $T_r$ ), l'hygrométrie relative en entrée du stack ( $H_r$ ) et le débit d'air ( $D_{air}$ ). Notons que les températures de rosée ont été fixées ici à des valeurs toujours inférieures aux niveaux des températures de pile de manière à ne pas provoquer « volontairement » des noyages dans les cellules.

La durée moyenne observée sur chacun des points de fonctionnement est de l'ordre de 7 minutes.

Tableau VI- 1 : Niveaux retenus pour les facteurs

Facteurs	Niveaux						
	1	2	3	4			12
Hygrométrie [%]	35	50	75	100			
Température de rosée [°C]	28	35					
Température de pile [°C]	35	48					
Débit d'air [Nl/min]	0	5	10	15			55

De manière à quantifier l'importance de chaque facteur, le modèle sous-jacent à la variation des pertes de charges dans le compartiment cathodique est un modèle additif avec couplage (VI-2).

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{air}} = & 104.272 + 0.401 \cdot \text{Hr} + 0.967 \cdot \text{Tr} - 0.170 \cdot \text{Tp} + 111.675 \cdot \text{Dair} \\ & - 1.033 \cdot \text{Hr} \cdot \text{Tr} + 0.295 \cdot \text{Hr} \cdot \text{Tp} + 0.255 \cdot \text{Hr} \cdot \text{Dair} + 0.814 \cdot \text{Tr} \cdot \text{Tp} \\ & + 1.205 \cdot \text{Tr} \cdot \text{Dair} - 0.879 \cdot \text{Tp} \cdot \text{Dair} \end{aligned} \quad (\text{VI-2})$$

La fonction *rstool* de Matlab<sup>TM</sup>, déjà utilisée dans le cadre des études décrites au chapitre V, permet de déterminer les coefficients du modèle polynomial par le biais d'une régression. Elle offre aussi une interface graphique qui rend possible l'exploration de l'hyper-surface résultant du polynôme (VI. 2). La fonction *rstool* fait apparaître ici quatre graphes différents avec pour abscisses, les facteurs considérés et en ordonnée, la réponse étudiée soit les pertes de charges. Les niveaux sont exprimés en valeurs codées. Ainsi, pour le débit d'air, des abscisses de -1 et +1 correspondent respectivement à des valeurs de 0 et 55Nl/min. Les niveaux peuvent être changés au moyen des curseurs (intersection des segments verticaux et horizontaux en pointillés) et la mise à jour des valeurs prédites peut être observée. Les représentations graphiques font aussi apparaître les intervalles de prédiction avec 95% de confiance (courbes en pointillés).

Nous pouvons constater que la variation du débit d'air a un effet très important sur les pertes de charge. En comparaison, les autres facteurs n'ont que peu d'impact sur la réponse.

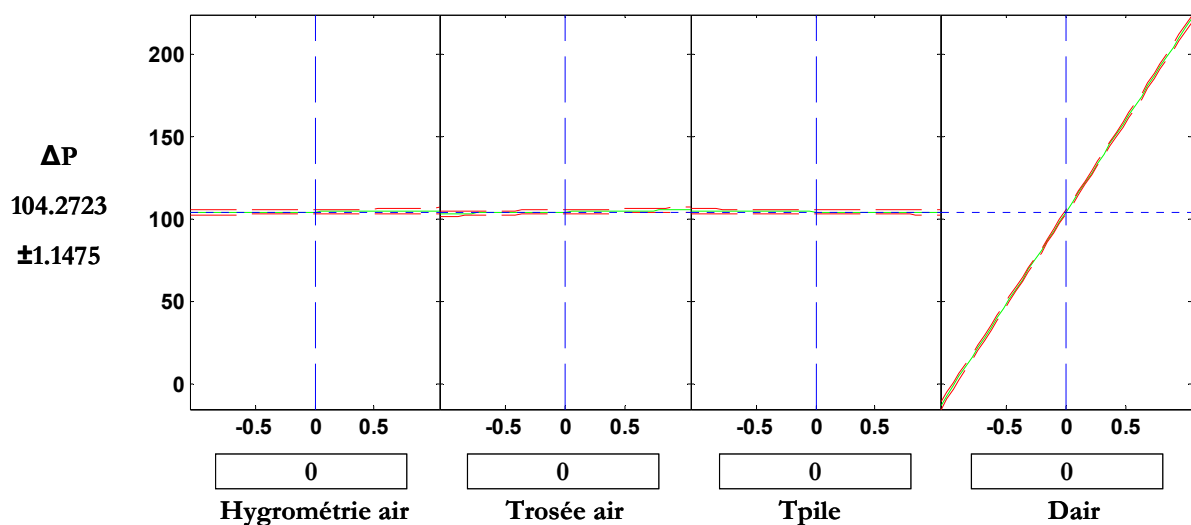


Figure VI- 2 : Exploration de la relation existante entre les pertes de charges côté air et les quatre facteurs considérés

L'analyse statistique de l'équation du modèle empirique aboutit à la construction du tableau d'analyse de la variance et à la détermination de la qualité descriptive du modèle.

Tableau VI- 2 : Tableau d'ANOVA du modèle postulé

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	CM	F <sub>exp</sub>	Probabilité
Hr	3	42.7	0.0045	14.25	8.74	0
Trosée	1	210	0.0222	210.04	12889	0
Tpile	1	7.1	7.49·10 <sup>-4</sup>	7.11	4.37	0.0389
Dair	11	946363.1	99.8990	86033.01	52794.99	0
Hr × Tr	3	146.4	0.0155	48.8	29.95	0
Hr × Tp	3	9.7	0.0010	3.24	1.99	0.1194
Hr × Dair	33	27.8	0.0029	0.84	0.52	0.9842
Tr × Tp	1	127.2	0.0134	127.2	78.06	0
Tr × Dair	11	123	0.0130	11.18	6.86	0
Tp × Dair	11	78.9	0.0083	7.18	4.4	0
Erreur	113	184.1	0.0194	1.63		
Total	191	947320.2				

L'analyse de la variance qui, nous le rappelons, consiste à expliquer la variation totale de la réponse, permet de confirmer le rôle très prépondérant du débit d'air sur les pertes de charges avec une contribution de 99.89%. L'ANOVA permet en outre de calculer le coefficient de détermination R<sup>2</sup> du modèle à partir de la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} = 0.9992 \quad (VI- 3)$$

La qualité descriptive du modèle est excellente ce qui revient à dire que le modèle postulé traduit très bien les variations de la réponse en fonction des facteurs. L'analyse statistique des coefficients du modèle avec la loi de *Student* peut constituer une autre étape du travail mené.

Tableau VI- 3: Tableau d'analyse des coefficients du modèle

		Coefficient	Erreur-type	t <sub>obs</sub>	Probabilité
$\beta_0$	I	104.2723	0.3284	317.5078	0.0000
$\beta_1$	Hr	0.4011	0.4291	0.9347	0.3512
$\beta_2$	Trosée	0.9665	0.3284	2.9429	0.0037
$\beta_3$	Tpile	-0.1698	0.3284	-0.5171	0.6057
$\beta_4$	Dair	111.6747	0.5232	213.4298	0.0000
$\beta_{12}$	Hr × Tr	-1.0330	0.4291	-2.4074	0.0171
$\beta_{13}$	Hr × Tp	0.2946	0.4291	0.6867	0.4932
$\beta_{14}$	Hr × Dair	0.2549	0.6836	0.3729	0.7097
$\beta_{23}$	Tr × Tp	0.8139	0.3267	2.4911	0.0136
$\beta_{24}$	Tr × Dair	1.2054	0.5206	2.3154	0.0217
$\beta_{34}$	Tp × Dair	-0.8786	0.5206	-1.6877	0.0932

Le niveau limite relatif à la significativité des facteurs et des interactions est fixé ici à 5%. Il convient par conséquent de ne conserver que les monômes du modèle relatifs aux facteurs température de rosée, débit d'air et aux interactions hygrométrie × température de rosée, température de rosée × température de pile et température de rosée × débit d'air.

$$\hat{\Delta P}_{\text{air(mbar)}} = 104.272 + 0.966 \cdot Tr + 111.675 \cdot D_{\text{air}} - 1.033 \cdot Hr \cdot Tr + 0.814 \cdot Tr \cdot T_p + 1.205 \cdot Tr \cdot D_{\text{air}} \quad (\text{VI- 4})$$

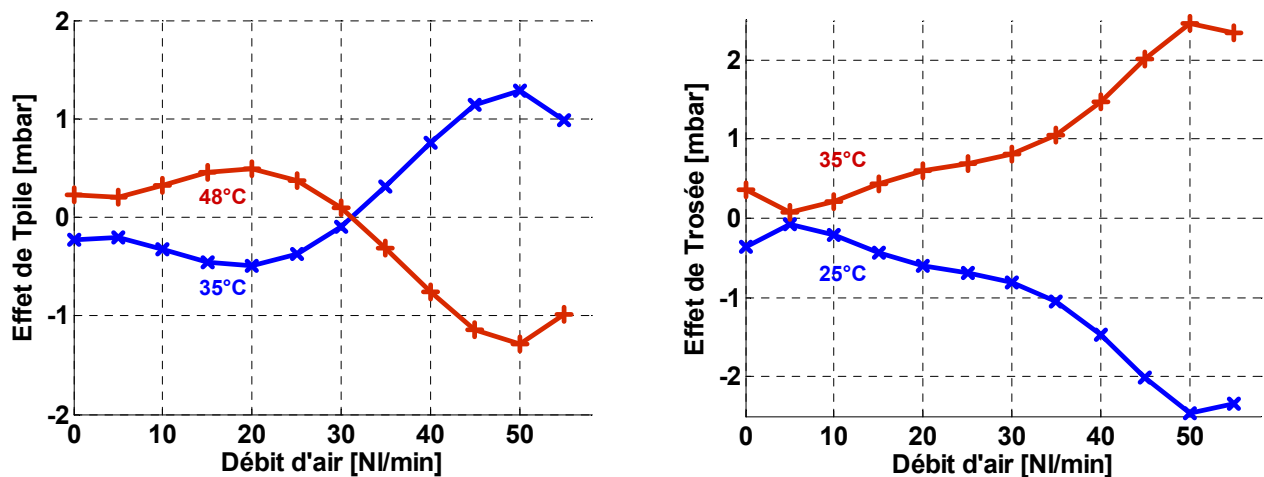
Nous pouvons noter à nouveau dans l'équation VI- 4 le rôle absolument majeur du débit d'air dans l'obtention des pertes de charges. Suite à cette observation, le débit d'air peut donc être considéré comme un facteur bien particulier, et une autre étude peut donc être proposée afin d'éclaircir le rôle des autres facteurs, température pile ( $T_p$ ), température de rosée ( $Tr$ ) et hygrométrie relative de l'air ( $Hr$ ) sur la variation des pertes de charges. Dans cette étude, la réponse est alors estimée de manière discrète en fonction du débit (Tableau VI- 4).

Tableau VI- 4 : Niveaux retenus pour les facteurs dans le nouveau PE

Facteurs	Niveaux			
	1	2	3	4
Température de pile [°C]	35	48		
Température de rosée [°C]	28	35		
Hygrométrie [%]	35	50	75	100

### VI.2.3.1 Analyse graphique

A partir des essais disponibles, un plan factoriel complet a été construit. Il a permis d'étudier les impacts des trois facteurs sur les pertes de charges. Les effets moyens des facteurs ont été calculés pour différentes valeurs du débit d'air, variant entre 0 et 55 Nl/min, et sont présentés dans la Figure VI- 3.



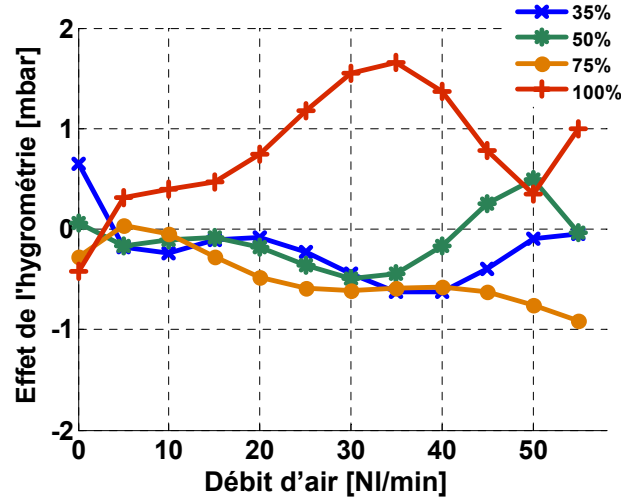


Figure VI- 3 : Représentation graphique des effets moyens des facteurs

L'étude a essentiellement montré que les trois facteurs n'avaient pas d'impacts importants sur les pertes de charges dans la pile à courant nul. Les valeurs des effets sont effectivement inférieures à 3 mbars. Dans ces conditions, les interprétations physiques des effets sont particulièrement difficiles à réaliser. C'est probablement l'effet de la température de rosée qui est le plus aisément explicable : l'augmentation de la température de rosée va dans le sens de la formation d'eau liquide dans le stack et par conséquent, elle doit mener à des pertes de charge plus élevées. En ce qui concerne l'effet de la température de pile, il apparaît qu'à partir de 30 NI/min environ, une augmentation de la température du stack conduit à une très légère baisse des pertes de charges. On peut alors penser que dans ce cas, les canaux sont en voie d'assèchement et qu'ils sont a priori moins assujettis à la présence de gouttelettes d'eau liquide. L'effet de l'hygrométrie relative de l'air en amont du stack est très difficile à comprendre. A ce stade, nous sentons bien qu'une analyse mathématique et statistique est nécessaire pour juger de la signification des résultats affichés.

### VI.2.3.2 Analyse mathématique

Le modèle qui représente les pertes de charges pour un débit donné en fonction des trois facteurs s'écrit sous forme matricielle de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \hat{\Delta P}_{air(mbar)} = & M + \begin{bmatrix} E_{Tp(-1)} & E_{YTp(+1)} \end{bmatrix} [Tp] + \begin{bmatrix} E_{Tr(-1)} & E_{Tr(+1)} \end{bmatrix} [Tr] \\
 & + \begin{bmatrix} E_{Hr(1)} & E_{Hr(2)} & E_{Hr(3)} & E_{Hr(4)} \end{bmatrix} [Hr] + [Tp]^t \begin{bmatrix} I_{Tp(-1)Tr(-1)} & I_{Tp(-1)Tr(+1)} \\ I_{Tp(+1)Tr(-1)} & I_{Tp(+1)Tr(+1)} \end{bmatrix} [Tr] \\
 & + [Tp]^t \begin{bmatrix} I_{Tp(-1)Hr(1)} & I_{Tp(-1)Hr(2)} & I_{Tp(-1)Hr(3)} & I_{Tp(-1)Hr(4)} \\ I_{Tp(+1)Hr(1)} & I_{Tp(+1)Hr(2)} & I_{Tp(+1)Hr(3)} & I_{Tp(+1)Hr(4)} \end{bmatrix} [Hr] \\
 & + [Tr]^t \begin{bmatrix} I_{Tr(-1)Hr(1)} & I_{Tr(-1)Hr(2)} & I_{Tr(-1)Hr(3)} & I_{Tr(-1)Hr(4)} \\ I_{Tr(+1)Hr(1)} & I_{Tr(+1)Hr(2)} & I_{Tr(+1)Hr(3)} & I_{Tr(+1)Hr(4)} \end{bmatrix} [Hr]
 \end{aligned} \tag{VI- 5}$$

Par exemple, pour un débit d'air de 55 NI/min, le modèle est le suivant :

$$\begin{aligned}
 \hat{\Delta P}_{\text{air(mbar)}} = & 222.418 + [0.986 \quad -0.986][T_p] + [-2.345 \quad 2.345][T_r] \\
 & + [-0.051 \quad -0.037 \quad -0.911 \quad 0.999][H_r] + [T_p]^t \begin{bmatrix} 0.964 & -0.964 \\ -0.964 & 0.964 \end{bmatrix} [T_r] \\
 & + [T_p]^t \begin{bmatrix} 0.271 & 0.322 & -0.794 & 0.201 \\ -0.271 & -0.322 & 0.794 & -0.201 \end{bmatrix} [H_r] \\
 & + [T_r]^t \begin{bmatrix} -0.376 & -1.232 & -0.593 & 2.201 \\ 0.376 & 1.232 & 0.593 & -2.201 \end{bmatrix} [H_r]
 \end{aligned} \tag{VI- 6}$$

Soit :

$$\begin{aligned}
 \hat{\Delta P}_{\text{air(mbar)}} = & 221.170 + 2.341 \cdot H_r + 3.090 \cdot T_r + -8.424 \cdot T_p \\
 & - 1.675 \cdot H_r \cdot T_r + 0.266 \cdot H_r \cdot T_p + 3.858 \cdot T_r \cdot T_p
 \end{aligned} \tag{VI- 7}$$

### VI.2.3.3 Analyse statistique

Des analyses de variance ont ensuite été réalisées pour différentes valeurs de débit. Seules les interactions entre facteurs du premier degré ont été prises en compte. Les résultats d'une ANOVA effectuée pour un débit de 55Nl\min sont donnés dans le Tableau VI- 5.

Tableau VI- 5 : Analyse de la variance pour un débit de 55Nl\min

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>exp</sub>	Probabilité
T <sub>p</sub> ile	1	15.554	8.1700	15.5538	1.38	0.3246
Trosée	1	87.995	46.2216	87.9949	7.82	0.0681
H <sub>r</sub>	3	7.342	3.8565	2.4473	0.22	0.879
T <sub>p</sub> × T <sub>r</sub>	1	14.885	7.8185	14.8846	1.32	0.3335
T <sub>p</sub> × H <sub>r</sub>	3	3.395	1.7832	1.1316	0.1	0.9544
T <sub>r</sub> × H <sub>r</sub>	3	27.441	14.4141	9.147	0.81	0.5657
Erreur	3	33.765	17.7361	11.2551		
Total	15	190.376				

L'ANOVA évalue la probabilité que les variances des termes à évaluer soient significativement différentes de la variance résiduelle. Les résultats permettent donc de déterminer les facteurs et les interactions dont les probabilités sont inférieures à un niveau fixé arbitrairement ( $\alpha=5\%$  par exemple). L'ANOVA du Tableau VI- 5 montre en particulier que pour un débit d'air de 55Nl\min, les influences des trois facteurs et de leurs interactions sur les pertes de charges sont faibles et non significatives pour  $\alpha=5\%$ . Notons cependant que le facteur température de rosée possède de loin le plus haut degré de significativité (probabilité de 0.068).

Les résultats relatifs aux probabilités des facteurs et des interactions sont maintenant calculés et affichés pour différentes valeurs de débit d'air (Figure VI- 4).

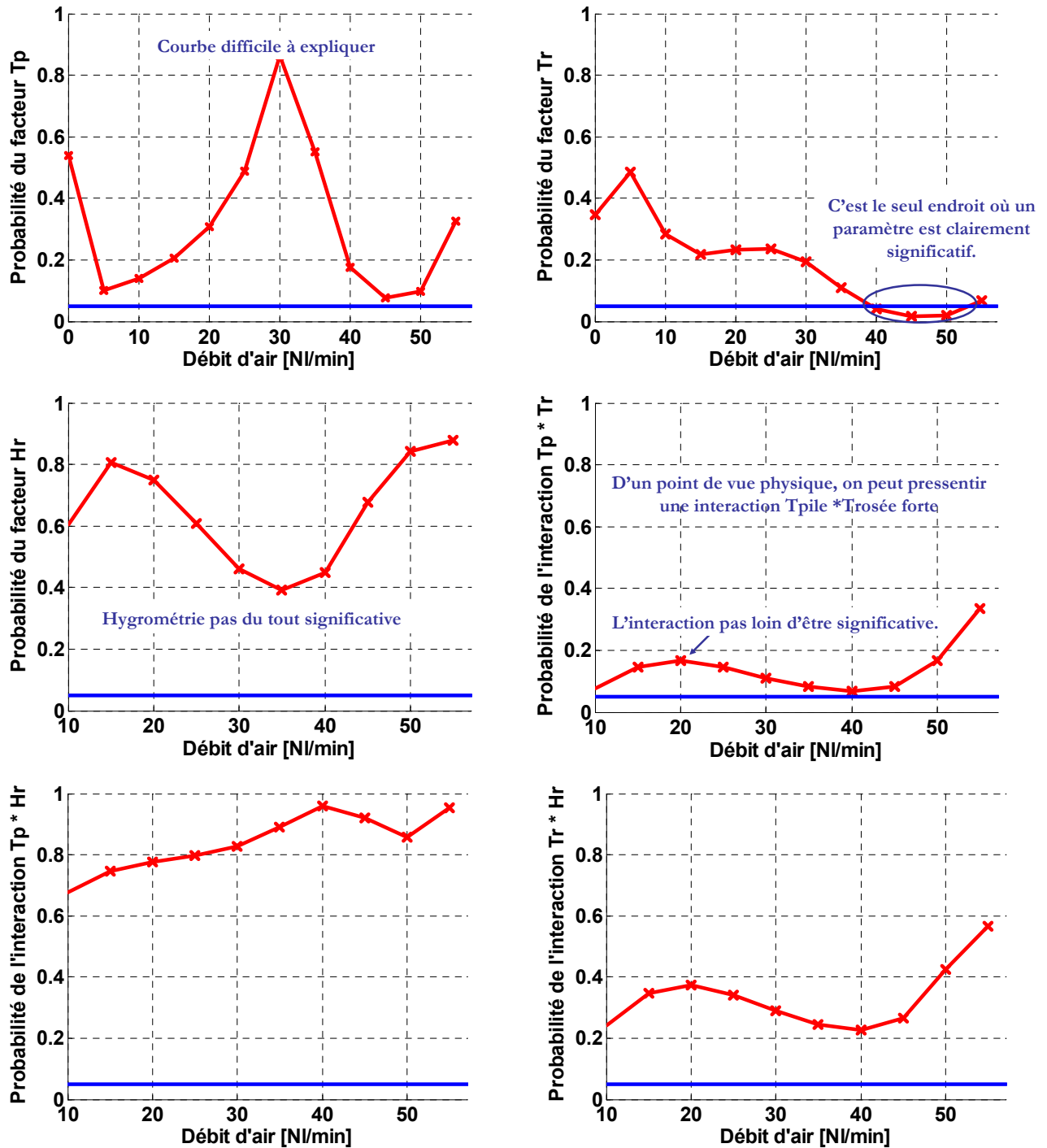


Figure VI- 4 : Probabilités relatives aux facteurs et aux interactions du modèle postulé

L'analyse statistique confirme les résultats de l'analyse graphique des effets moyens (Figure VI- 3). Sur la plage de débits considérée, les trois facteurs température de pile, température de rosée et humidité relative de l'air n'ont pas, ou n'ont que rarement des influences significatives sur les pertes de charges dans le compartiment cathodique de la pile. Par conséquent, dans une première approche orientée génie électrique et dans le domaine expérimental exploré, la résistance fluide du modèle physique monophasique proposé dans la section V.2.1 pourrait être exprimée pour faire simple en fonction du seul débit d'air.

## VI.2.4 ETUDE DES PERTES DE CHARGES DANS LE COMPARTIMENT ANODIQUE

Une étude similaire à la précédente a été faite pour le cas des pertes de charge côté anode. Les facteurs du nouveau plan sont : la température de pile ( $T_p$ ), la température de rosée ( $T_r$ ) et l'hygrométrie relative de l'air en amont de l'entrée du stack ( $H_r$ ), et le débit d'hydrogène sec ( $DH_2$ ).

Tableau VI- 6 : Niveaux retenus pour les facteurs

Facteurs	Niveaux						
	1	2	3	4			13
Hygrométrie [%]	35	50	75	100			
Température de rosée [°C]	28	35					
Température de pile [°C]	35	48					
Débit d'hydrogène [Nl\min]	0	1	2	3			12

Pour répondre à notre objectif qui est de quantifier l'importance de chaque facteur étudié, un modèle additif avec couplage a été retenu pour le modèle sous-jacent à la variation des pertes de charges dans le compartiment anodique (VI- 9).

$$\begin{aligned}
 \Delta PH_{2(mbar)} = & 21.164 + 0.005 \cdot H_r - 0.051 \cdot T_r + 0.578 \cdot T_p + 12.634 \cdot DH_2 \\
 & - 0.229 \cdot H_r \cdot T_r + 0.058 \cdot H_r \cdot T_p + 0.057 \cdot H_r \cdot DH_2 + 0.325 \cdot T_r \cdot T_p \\
 & + 0.038 \cdot T_r \cdot DH_2 + 0.487 \cdot T_p \cdot DH_2
 \end{aligned}
 \tag{VI- 8}$$

La fonction *rstool* de Matlab<sup>TM</sup> et son interface graphique sont à nouveau utilisées d'une part pour déterminer les coefficients du modèle polynomial et d'autre part pour explorer l'hyper-surface issue du polynôme (VI. 8). Quatre graphes différents sont affichés avec en abscisses les facteurs considérés et en ordonnée la réponse étudiée, c'est à dire les pertes de charges de la pile côté anode. Les niveaux sont toujours exprimés en valeurs codées. Ainsi, pour le débit d'hydrogène, des abscisses égales à -1 et +1 correspondent respectivement à des valeurs de 0 et 12Nl/min. Les résultats obtenus montrent que le débit d'hydrogène a un très grand effet sur les pertes de charge. Le facteur température de pile a une incidence faible sur la réponse. La température de rosée côté air et l'hygrométrie relative de l'air n'ont pas d'influences sur le niveau des pertes de charge. Ce dernier résultat n'est pas surprenant : seul l'air est humidifié en amont du stack et la production d'eau par la pile a lieu à la cathode, le transfert d'eau du compartiment cathodique vers l'anode n'est manifestement pas conséquent au point d'engendrer des pertes de charge dans les canaux hydrogène.



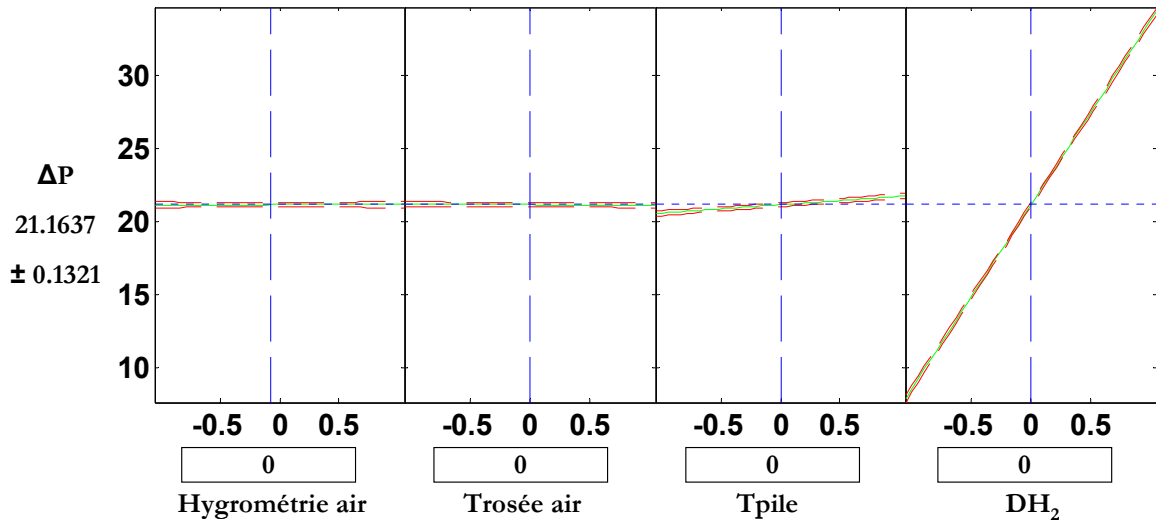


Figure VI- 5: Visualisation de la relation existante entre les pertes de charges côté air et les quatre facteurs

L'analyse statistique de l'équation du modèle empirique aboutit à la construction du tableau d'analyse de la variance et à la détermination de la qualité descriptive du modèle.

Tableau VI- 7 : Analyse de la variance du modèle ajusté

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>exp</sub>	Probabilité
Hr	3	1.1	0.0084	0.38	3.18	0.0263
Trosée	1	0.2	0.0015	0.23	1.95	0.1652
Tpile	1	68.5	0.5247	68.53	573.93	0
DH <sub>2</sub>	12	12917.2	98.9483	1076.44	9015.43	0
Hr × Tr	3	9.2	0.0705	3.07	25.69	0
Hr × Tp	3	0.8	0.0061	0.25	2.1	0.1031
Hr × DH <sub>2</sub>	36	0.5	0.0038	0.01	0.12	1
Tr × Tp	1	22	0.1685	22.02	184.39	0
Tr × DH <sub>2</sub>	12	0.2	0.0015	0.02	0.17	0.9993
Tp × DH <sub>2</sub>	12	19.9	0.1524	1.66	13.89	0
Erreur	123	14.7	0.1126	0.12		
Total	207	13054.5				

L'analyse de la variance permet de confirmer le rôle très prépondérant du débit d'hydrogène sur les pertes de charge avec une contribution de 98.95%. L'ANOVA permet de calculer le coefficient de détermination du modèle à partir de la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} = 0.9948 \quad (VI- 9)$$

La valeur élevée du coefficient  $R^2$  montre que la qualité descriptive du modèle est très bonne ce qui revient à dire que le modèle postulé explique bien les variations de la réponse. L'étape suivante de l'analyse statistique concerne l'étude statistique des coefficients du modèle à partir de la loi de *Student*.

Tableau VI- 8 : Tableau d'analyse des coefficients

		Coefficient	Erreur-type	t <sub>obs</sub>	Probabilité
$\beta_0$	I	21.1637	0.0294	720.2550	0
$\beta_1$	Hr	0.0053	0.0384	0.1386	0.8899
$\beta_2$	Trosée	-0.0510	0.0294	-1.7372	0.0839
$\beta_3$	Tpile	0.5784	0.0294	19.6859	0.0000
$\beta_4$	DH <sub>2</sub>	12.6341	0.0471	268.1334	0.0000
$\beta_{12}$	Hr × Tr	-0.2287	0.0384	-5.9585	0.0000
$\beta_{13}$	Hr × Tp	0.0580	0.0384	1.5102	0.1326
$\beta_{14}$	Hr × DH <sub>2</sub>	0.0571	0.0616	0.9275	0.3548
$\beta_{23}$	Tr × Tp	0.3253	0.0292	11.1285	0.0000
$\beta_{24}$	Tr × DH <sub>2</sub>	0.0384	0.0469	0.8189	0.4138
$\beta_{34}$	Tp × DH <sub>2</sub>	0.4868	0.0469	10.3838	0.0000

La significativité des facteurs peut être fixée à 5%. Dans ce cas, il convient de ne conserver que les monômes du modèle dont la probabilité est inférieure à 0.05 :

$$\begin{aligned} \Delta PH_{2(mbar)}^{\wedge} = & 21.164 + 0.578 \cdot Tp + 12.634 \cdot DH_2 - 0.229 \cdot Hr \cdot Tr \\ & + 0.325 \cdot Tr \cdot Tp + 0.487 \cdot Tp \cdot DH_2 \end{aligned} \quad (VI- 10)$$

Cette étude nous a permis de constater, dans le domaine expérimental considéré, que la variation du débit a un effet majeur sur les pertes de charges amont – aval au niveau du stack. En comparaison, les autres facteurs pris en compte n'ont que peu d'impact sur la réponse. Ces observations nous permettent de considérer que, dans le cas de la modélisation physique simple adoptée présentée au début du paragraphe V.2 (développée en monophasique), la résistance fluidique témoignant des pertes de charge pourrait être exprimée en fonction du seul débit.

### VI.3 ETUDE DE L'IMPACT DE L'HUMIDIFICATION DE L'AIR SUR LA RESISTANCE DE LA MEMBRANE

#### VI.3.1 PROBLEMATIQUE

La membrane est située entre les deux zones actives des deux électrodes. Elle assure la migration des protons H<sup>+</sup> de l'anode vers la cathode. Sa conductivité protonique est de l'ordre de 0.1 à 0.2 S/cm [Hom05]. Elle est également traversée par de l'eau. Son transport est régi par deux mécanismes :

- l'électro-osmose qui correspond à l'entraînement de molécules d'eau par les ions H<sup>+</sup>, migrant de l'anode vers la cathode,
- l'apparition d'un gradient de concentration en eau aux extrémités de la membrane, conduisant généralement à une diffusion de la cathode vers l'anode.

Le taux de gonflement de la membrane est représenté par la valeur caractéristique  $\lambda$  qui est le nombre de molécules d'eau présentes dans la membrane par site sulfonate. Cette hydratation s'accompagne d'une forte variation des dimensions de la membrane. Ainsi, dans le cas du Nafion

117, l'épaisseur de la membrane passe de  $1.78 \cdot 10^{-4}$  m (à l'état sec,  $\lambda$  faible) à  $2.5 \cdot 10^{-4}$  m (à l'état humide,  $\lambda$  grand) pour un gonflement de 20 molécules d'eau par groupement sulfonates, soit une augmentation de l'épaisseur de 40%. La conductivité ionique d'une membrane chargée en protons  $H^+$  est au moins multipliée par 10 lorsque l'on passe de l'état sec à l'état gonflé d'eau liquide.

La conductivité ionique de la membrane  $\sigma$  dépend de la nature de celle-ci, de la température et de son contenu en eau  $\lambda$ , lui-même réparti suivant la distribution de l'activité de l'eau dans la membrane. Cette conductivité  $\sigma$  [S/m] est donnée par la corrélation expérimentale établie hors pile avec des membranes Nafion 117 en hydratation uniforme [Spr91] :

$$\sigma = e^{1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} (0.005139\lambda - 0.00326) \quad (VI- 11)$$

La résistance  $R_m$  de la membrane s'exprime alors :

$$R_m = \int_0^{ep_m} \frac{dz}{\sigma(z)} \quad (VI- 12)$$

Le terme  $ep_m$  correspondant à l'épaisseur de la membrane.

Si l'on ne souhaite pas exprimer la valeur de la résistance en fonction de la charge en eau, une relation empirique similaire à celle qui suit peut être utilisée [Amp95a] [Amp95b] :

$$R_m = 0.01605 - 3.5 \times 10^{-5} T + 8 \cdot 10^{-5} i \quad (VI- 13)$$

Dans les générateurs PàC de type PEM, la gestion de l'eau demeure encore à la fois cruciale et problématique dans certaines conditions. Les membranes doivent en effet être correctement hydratées pour posséder une bonne conductivité protonique. A contrario, un excès d'eau liquide dans les couches de diffusion gêne le transport des réactifs vers les sites réactionnels (phénomène de noyage). C'est pour cette raison qu'une étude expérimentale faisant apparaître l'impact de l'humidification des gaz sur la résistance de membrane s'avère être très intéressante.

### VI.3.2 PLAN D'EXPERIENCES REALISE

Les essais ont été réalisés sur le banc 1kW avec une pile 500W ZSW de 20 cellules, alimentée en hydrogène sec et en air humide (le stack est du même type que celui mis en œuvre dans le cadre des études du chapitre III). La résistance pure, reflétant la teneur en eau des membranes, est mesurée en utilisant l'impédancemétrie. Cette étude du comportement dynamique de la PàC est effectuée en mode galvanostatique, soit en considérant un point statique de fonctionnement constant (courant de polarisation de 20A) et une composante alternative sinusoïdale (d'amplitude égale à 4A). La fréquence d'oscillation retenue pour la génération de la composante sinusoïdale est de 1kHz. Il s'agit d'une valeur pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance du stack est très faible, proche de zéro. Le choix de cette fréquence correspond à un compromis entre des fréquences plus élevées, pour lesquelles apparaissent des phénomènes inductifs liés principalement aux connexions et aux câbles, et des fréquences plus basses où apparaissent les comportements capacitifs de la pile (liés aux doubles couches et aux diffusions des espèces). La tension aux bornes du stack est mesurée quand la PàC atteint des conditions de fonctionnement stable. Les facteurs considérés dans l'étude sont la température de pile, la

température de rosée de l'air en amont du stack et le type de régulation de pression choisi. Trois et quatre niveaux sont adoptés respectivement pour la température de pile (variable  $T_{pile}$ ) et pour la température de rosée côté air (facteur  $T_{rosée}$ ). Dans les expériences effectuées, la température de pile est toujours plus élevée que la température de rosée de l'air, de sorte à éviter le noyage des cellules de la pile. Deux modes de fonctionnement en pression (variable  $P$ ) sont également considérés (Tableau VI- 9). En effet, les gaz en sortie de la pile peuvent être maintenus à la pression ambiante (mode ouvert) ou alors, régulés à une valeur fixe (mode régulation de pression). Dans ce dernier cas, les pressions anode/cathode mesurées en entrée du stack sont régulées à des valeurs de 1300 mbar abs.

Tableau VI- 9 : Résumé des niveaux des facteurs utilisés dans l'étude de la résistance interne du stack

Facteurs (X)	Niveaux (codés : réels)			
	Mini.	Intermédiaire		Maxi.
$T_{rosée}$ [°C]	-1 : 25	-0.5 : 30	0 : 35	+0.5 : 40
$T_{pile}$ [°C]	-1 : 50		0 : 55	
$P$	-1 : mode ouvert			1 : mode régulation de pression

Le plan utilisé pour l'étude de l'impact de l'humidification de l'air sur la résistance des membranes est un plan factoriel complet. Le modèle est un modèle additif avec couplage qui permet de déterminer les effets des facteurs et leurs interactions (VI- 14).

$$\hat{R}_{m(m\Omega)} = 24.764 + 0.387 \cdot P + 3.237 \cdot T_p - 2.921 \cdot T_r + 0.162 \cdot P \cdot T_p - 0.018 \cdot P \cdot T_r - 2.95 \cdot T_p \cdot T_r \quad (VI- 14)$$

Le modèle sous forme matricielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{R}_{m(m\Omega)} = & 24.764 + [-0.387 \quad 0.387][P] + [-2.758 \quad -0.959 \quad 3.716][T_p] \\ & + [3.179 \quad 1.312 \quad -0.179 \quad -1.689 \quad -2.624][T_r] \\ & + [P]^t \begin{bmatrix} 0.051 & 0.222 & -0.273 \\ -0.051 & -0.222 & 0.273 \end{bmatrix} [T_p] \\ & + [P]^t \begin{bmatrix} -0.056 & -0.139 & 0.301 & -0.055 & -0.053 \\ 0.056 & 0.139 & -0.301 & 0.055 & 0.053 \end{bmatrix} [T_r] \\ & + [T_p]^t \begin{bmatrix} -2.62 & -1.043 & 0.073 & 1.453 & 2.138 \\ -0.834 & -0.767 & -0.277 & 0.709 & 1.169 \\ 3.454 & 1.809 & 0.204 & -2.161 & -3.306 \end{bmatrix} [T_r] \end{aligned} \quad (VI- 15)$$

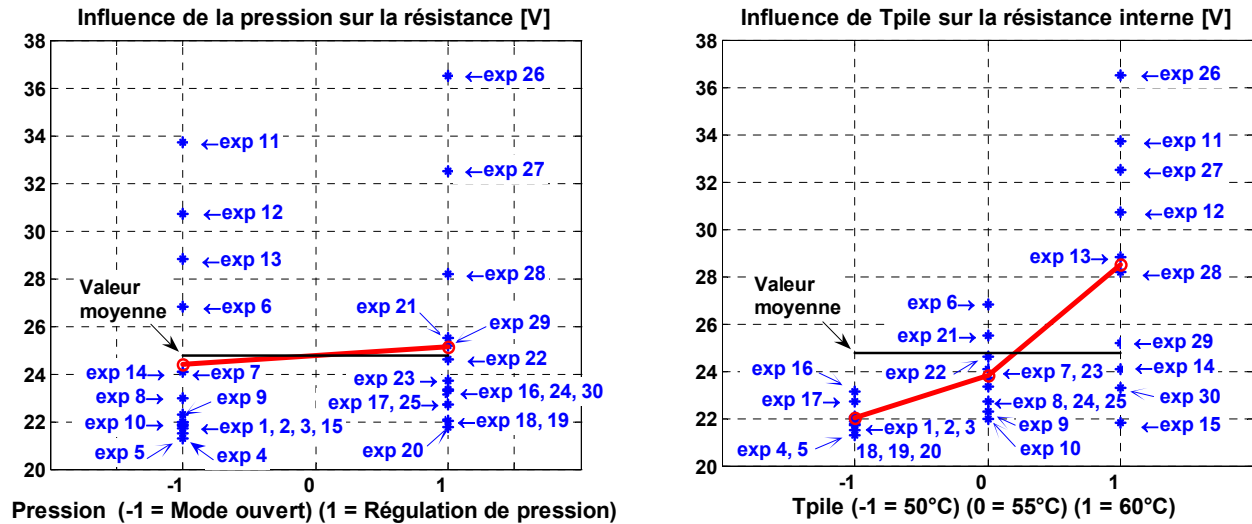
L'ANOVA réalisée à partir des résultats des essais (Tableau VI- 10) montre l'importante contribution des facteurs températures de pile et température de rosée. Elle fait aussi apparaître la faible influence du type de mode relatif à la régulation de pression sur la variation de la résistance des membranes. L'analyse statistique met également en évidence une interaction forte et significative entre la température de pile et la température de rosée. L'importance de cette interaction peut facilement être interprétée d'un point de vue physique. En effet, la température de pile étant dans nos expériences toujours plus élevée que la température de rosée, une plus

grande différence entre ces deux températures conduit à un assèchement des membranes de la pile et donc à une valeur de résistance interne plus élevée.

Tableau VI- 10 : Tableau d'ANOVA du modèle

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	Carrés Moyens	F <sub>exp</sub>	Probabilité
P	1	4.489	0.97	4.489	8.28	0.0206
T <sub>pile</sub>	2	223.312	48.43	111.656	205.85	0
T <sub>rosée</sub>	4	129.55	28.10	32.388	59.71	0
P × T <sub>pile</sub>	2	1.261	0.27	0.631	1.16	0.3603
P × T <sub>rosée</sub>	4	0.715	0.16	0.179	0.33	0.8508
T <sub>pile</sub> × T <sub>rosée</sub>	8	97.412	21.13	12.176	22.45	0.0001
Erreur	8	4.339	0.94	0.542		
Total	29	461.078				

Les tracés des effets moyens et des interactions (Figure VI- 6) corrélient les observations déjà faites à partir de l'ANOVA. D'une part, la faible pente du tracé de l'effet moyen relatif au mode de fonctionnement en pression signifie que ce paramètre a un faible impact sur la résistance ; d'autre part, les fortes pentes des segments liés aux températures de pile et de rosée témoignent des influences importantes de ces facteurs. En outre, les représentations graphiques révèlent le caractère linéaire du facteur température de rosée dans le domaine d'étude considéré. Ceci pourrait éventuellement entraîner une réduction possible du nombre d'expériences nécessaire. L'interaction entre la température de pile et la température de rosée est également détectée par l'intermédiaire de l'intersection franche qui existe entre les segments relatifs aux trois températures de pile considérées.



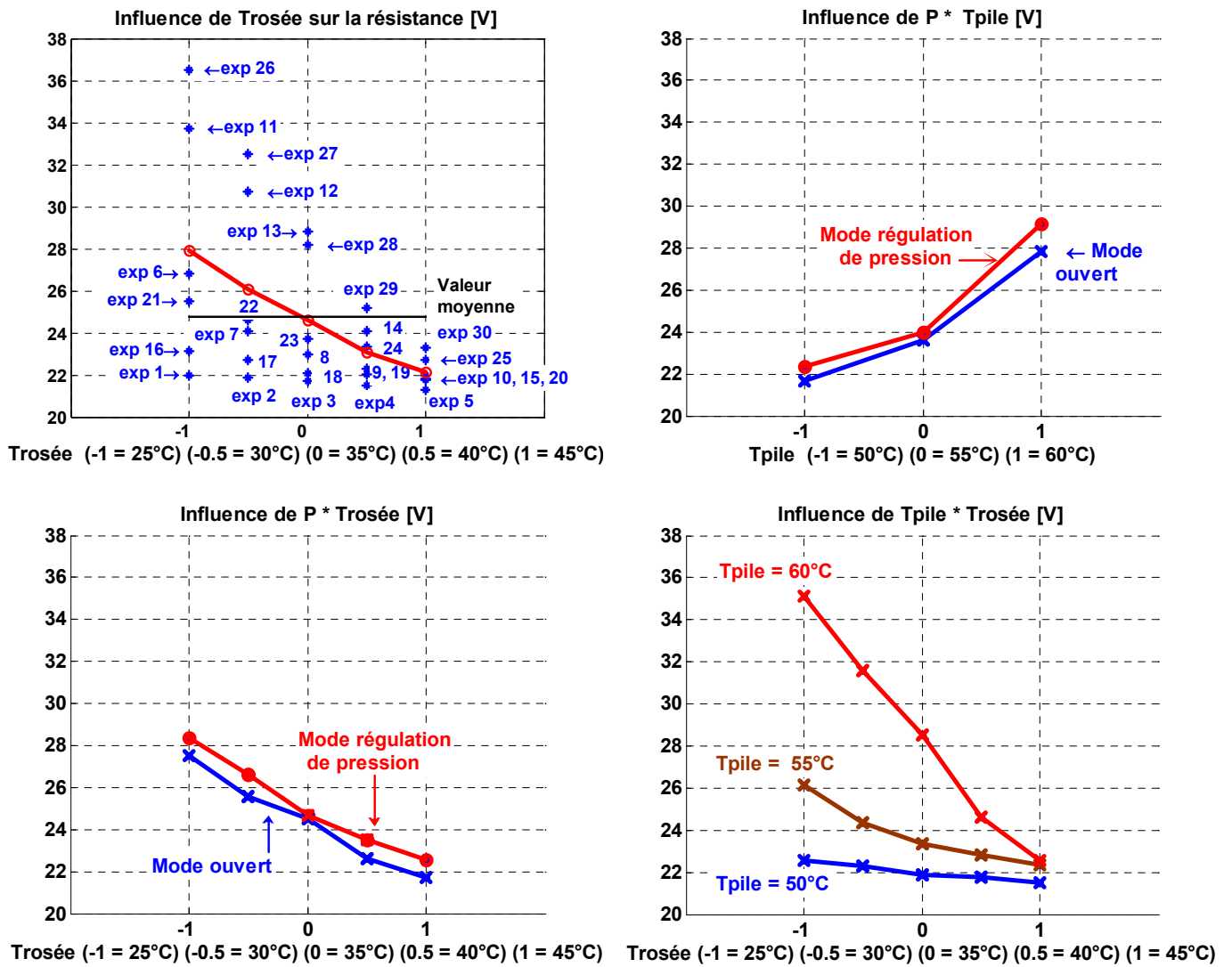


Figure VI- 6 : Tracé des effets moyens et des interactions des facteurs

**Remarque :** La représentation adoptée pour les graphes des interactions est identique à celle adoptée dans [Pil97, 2<sup>ème</sup> tirage 1999, p48]

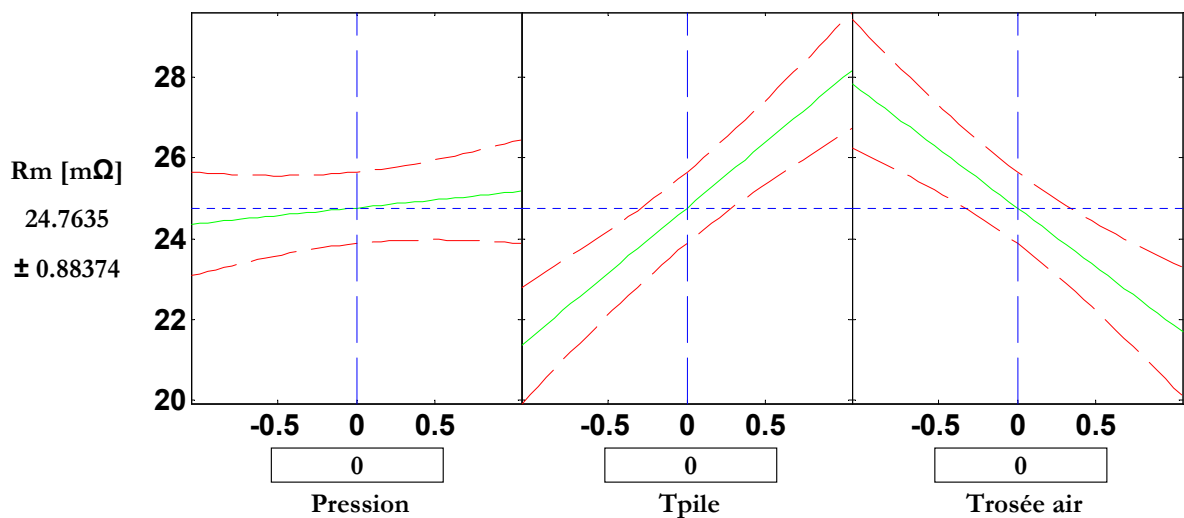


Figure VI- 7 : Influence des facteurs sur la variation de la résistance de la membrane

Le test statistique de *Student* peut également être utilisé de manière à déterminer les monômes du modèle à conserver.

Tableau VI- 11 : Analyse statique des coefficients

		Coefficient	Erreur-type	t <sub>obs</sub>	Probabilité
$\beta_0$	I	24.7635	0.2137	115.8596	0.0000
$\beta_1$	P	0.3868	0.2137	1.8099	0.0834
$\beta_2$	T <sub>pile</sub>	3.2367	0.2618	12.3647	0.0000
$\beta_3$	T <sub>rosée</sub>	-2.9210	0.3023	-9.6635	0.0000
$\beta_{12}$	P × T <sub>p</sub>	0.1618	0.2618	0.6179	0.5427
$\beta_{13}$	P × T <sub>r</sub>	-0.0177	0.3023	-0.0584	0.9539
$\beta_{23}$	T <sub>p</sub> × T <sub>r</sub>	-2.9500	0.3702	-7.9686	0.0000

En conclusion, un modèle simplifié peut être proposé pour exprimer la valeur de la résistance interne en fonction des paramètres significatifs :

$$\hat{R}_{m(m\Omega)} = 24.764 + 3.237 \cdot T_p - 2.921 \cdot T_r - 2.95 \cdot T_p \cdot T_r \quad (\text{VI- 16})$$

## VI.4 ANALYSE DES RESULTATS DE L'ESSAI D'ENDURANCE REALISE POUR UNE TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT SUPERIEURE A LA TEMPERATURE NOMINALE

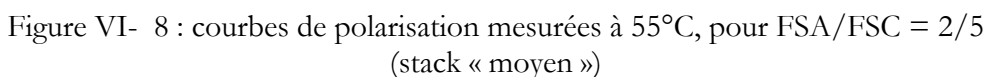
### VI.4.1 OBJECTIF ET DEROULEMENT DE L'ESSAI

Les générateurs PàC présentent des performances sensiblement différentes en fonction de leur température de fonctionnement. Plus cette température est élevée, tout en restant dans un domaine compatible avec les contraintes liées à la nécessaire hydratation de la membrane, plus le rendement de tension s'en trouve amélioré. Par ailleurs, plus la température de fonctionnement est élevée, plus il est facile de concevoir des échangeurs thermiques peu encombrants et très performants, davantage compatibles avec des applications transport.

La température nominale actuelle de 55°C des piles testées au L2ES lors de deux premiers essais d'endurance [Can04 Rapport DRIRE] n'est pas compatible avec une application transport, en particulier pour des conditions de fonctionnement estivales (qui peuvent entraîner des différences trop faibles entre la température de pile et la température ambiante).

Dès lors, il a paru très important de chercher à réaliser un essai à une température de fonctionnement supérieure à 55°C. L'essai d'endurance que nous analysons dans ce rapport a donc été réalisé dans les mêmes conditions que celles du premier essai de vieillissement (essai de référence analysé dans le chapitre V), hormis en ce qui concerne la température de pile. Les conditions d'humidification des gaz réactifs notamment n'ont ainsi pas été changées par rapport au premier test. Le niveau choisi pour la température du nouvel essai a été fixé à 65°C, soit 10°C de plus que la température nominale. Ce niveau de température a été retenu suite à des courbes de polarisation réalisées en vue d'une caractérisation initiale du stack, indiquant déjà une dégradation sensible des performances de la pile en termes de tension à ce niveau de température.

Nous présentons Figure VI- 8 l'ensemble des courbes de polarisation enregistrées pendant l'essai d'endurance pour le jeu de surstoechiométries anode/cathode égal à 2/5. Les courbes sont relatives à la moyenne des tensions cellules, soit au stack dit « moyen ».





#### VI.4.2 ETUDE PAR LA MPE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE ELEVEE SUR LA TENSION MOYENNE DES CELLULES

Dans un premier temps, notre analyse est menée à partir d'enregistrements de courbes de polarisation disponibles (FSA/FSC = 2/4 puis, 2/3, 1.5/3.5 et 1.5/4). L'objectif général de notre étude est d'aboutir à une meilleure compréhension des variations de la tension du stack suivant celles des facteurs et ce, à l'aide de la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR). Dans ce cadre, les niveaux des facteurs retenus sont les suivants :

Tableau VI- 12 : Récapitulatif des niveaux adoptés pour chacun des facteurs

Facteurs	Niveaux			
	Minimum (-1)	Intermédiaire	Maximum (+1)	Nombre de niveaux
Courant (I)	0A	pas de 1A	70A	71
Temps de vieillessement (t)	0h	temps liés aux caractérisations	1028h	13
FSC (FSC)	3		4	2
FSA (FSA)	1.5		2	2

Compte tenu des données disponibles et des niveaux retenus pour les couples de surstoéchiométries, un plan complet classique ne peut pas être envisagé à ce stade. Nous nous trouvons donc en possession d'une série de résultats expérimentaux qui n'a pas été obtenue selon un plan d'expériences classique. Il a néanmoins été montré que l'on peut utiliser les résultats issus d'un tel cas non idéal moyennant certaines précautions [Goup95]. Ainsi, si la position des essais ne s'éloigne pas trop de celle des plans classiques, les erreurs sur les coefficients du modèle sont faibles et les réponses prédites sont, dans la plupart des cas, tout à fait acceptables. Il est donc essentiel de calculer les erreurs liées à chaque coefficient du modèle (diagonale de la matrice variance-covariance) et de s'assurer ainsi que le modèle pourra bien représenter la réalité. La relation permettant le calcul de la matrice variance-covariance des coefficients du modèle (II. 17) est la suivante (cf.II.6.4.3) :

$$\text{Cov}(\hat{\beta}) = (X^t \cdot X)^{-1} \sigma^2 \quad (\text{II. 1})$$

Dans le cas qui nous intéresse, le PE permettant d'avoir à la fois les erreurs sur les coefficients et les corrélations entre facteurs les plus faibles possibles est un plan non conventionnel avec un point décalé (Figure VI- 9).

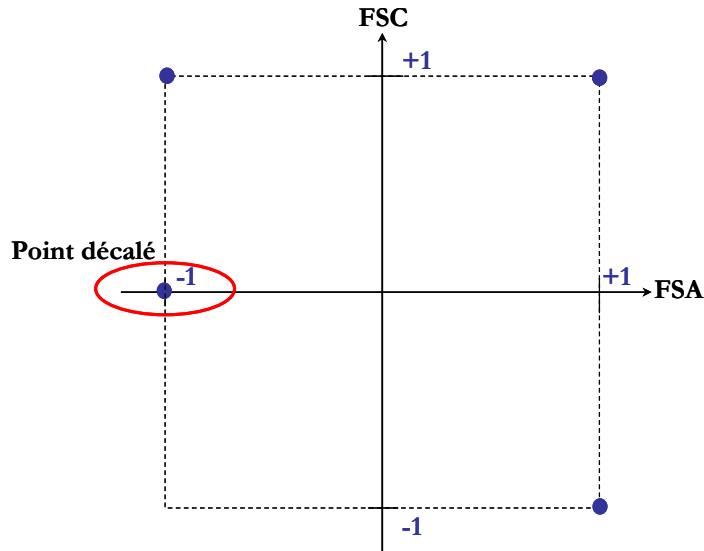


Figure VI- 9 : Modèle non conventionnel avec un point décalé  
(notations en coordonnées centrées réduites)

Le modèle ajusté pour la **tension moyenne des cellules** peut être représenté sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle \hat{U}_{\text{cell}} \rangle = & 0.633 - 0.174 \times I - 0.006 \times t + 0.001 \times \text{FSC} + 0.006 \times \text{FSA} \\ & + 0.063 \times I^2 - 0.001 \times t^2 + 0 \times \text{FSC}^2 + 0 \times \text{FSA}^2 - 0.007 \times I \times t \\ & + 0.005 \times I \times \text{FSC} + 0.010 \times I \times \text{FSA} + 0.004 \times t \times \text{FSC} \\ & - 0.001 \times t \times \text{FSA} + 0.003 \times \text{FSC} \times \text{FSA} \end{aligned} \quad (\text{VI- 17})$$

La visualisation et l'exploration de l'hyper-surface résultant du modèle peuvent être faites à l'aide de la fonction Matlab *rstool*. Les résultats mettent en avant, comme prévu, l'effet très significatif du facteur courant sur la variation de la réponse. En comparaison, les facteurs temps de vieillissement, FSC et FSA n'ont que très peu d'influence sur la tension des cellules moyenne.

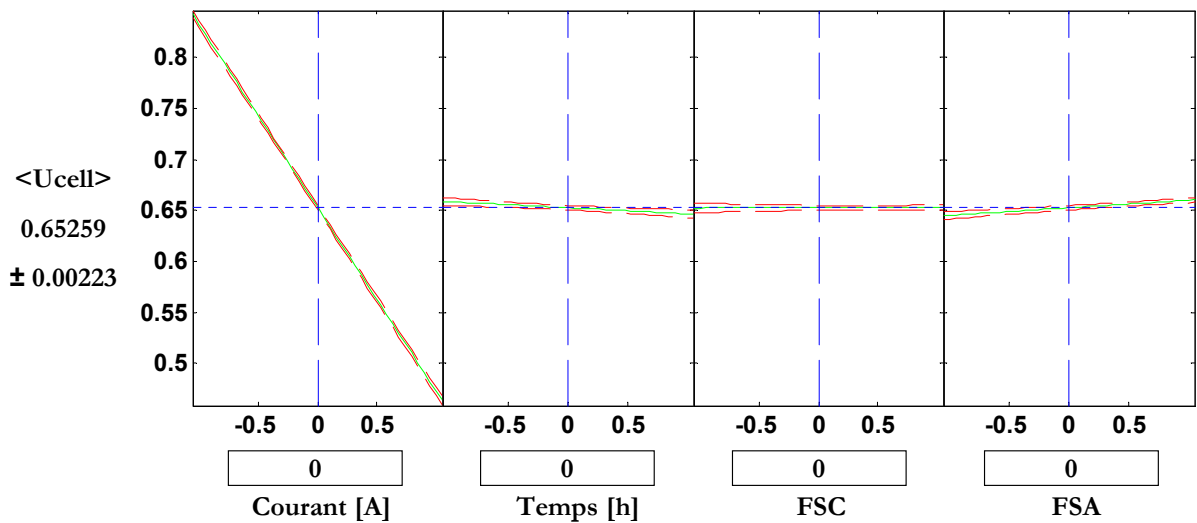


Figure VI- 10 : Exemple de prédiction de la tension du stack « moyen » (ou de la cellule « moyenne ») en fonction des quatre facteurs considérés

Comme dans le chapitre V, les courbes iso-réponses permettent de matérialiser dans le plan temps - courant, le relief de la surface de réponse (tension du stack « moyen ») pour un couple FSA/FSC donné. Les tracés par iso-réponses, relatives aux résultats issus d'une part de l'expérimentation et d'autre part de la modélisation, sont superposés et représentés Figure VI-11 :

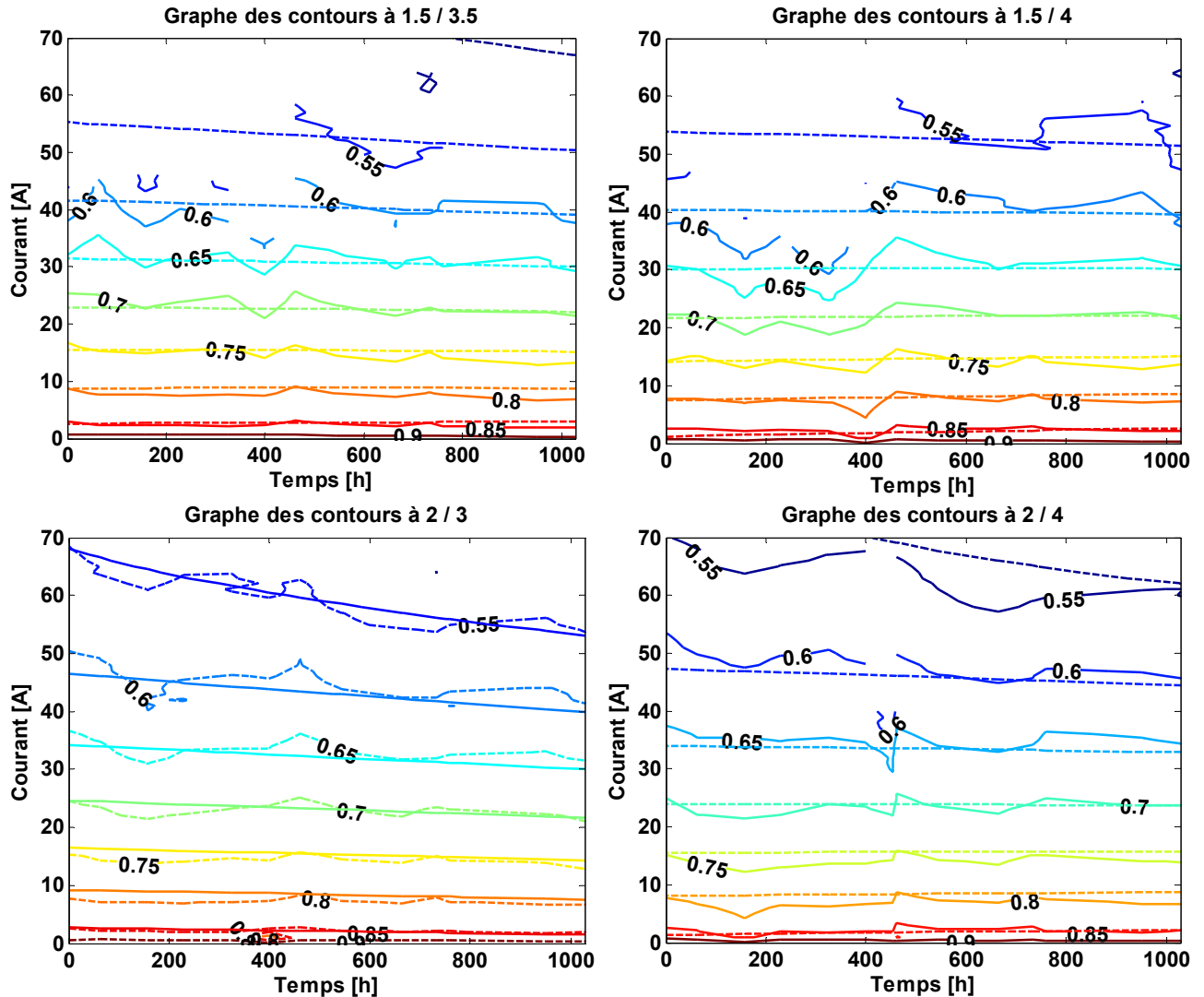


Figure VI- 11 : Superposition des courbes iso-réponses relatives à la moyenne des tensions de cellules mesurée (—) et prédite (....) pour des couples FSA / FSC

Le facteur principal influant sur la tension du stack « moyen » est le courant de pile. Une augmentation de sa valeur entraîne une dégradation plus prononcée des performances de la pile au cours du temps (en particulier pour FSA/FSC=2/4 et 2/3). Les stoechiométries les plus faibles conduisent à des tensions moins élevées et la diminution des performances en fonction du temps est davantage visible pour FSC=3. D'une manière générale, la dégradation des performances électriques de la pile observée n'est pas très importante. Le défaut observé sur une membrane à  $\approx 400$ h est apparu de manière relativement soudaine. A la vue des graphes de la figure VI- 11, la difficulté relative à faire fonctionner le stack à FSA=1.5 pendant les 400 premières heures de l'essai peut être vue comme un signe avant-coureur du problème rencontré.

Les hypothèses faites en amont du PE doivent maintenant être vérifiées de manière à pouvoir valider les conclusions qui ont été faites. C'est à cette étape que le recours aux outils statistiques intervient. Ici, pour estimer la qualité descriptive et prédictive du modèle, l'analyse des résidus et l'utilisation du coefficient de détermination  $R^2$  sont mises en œuvre.

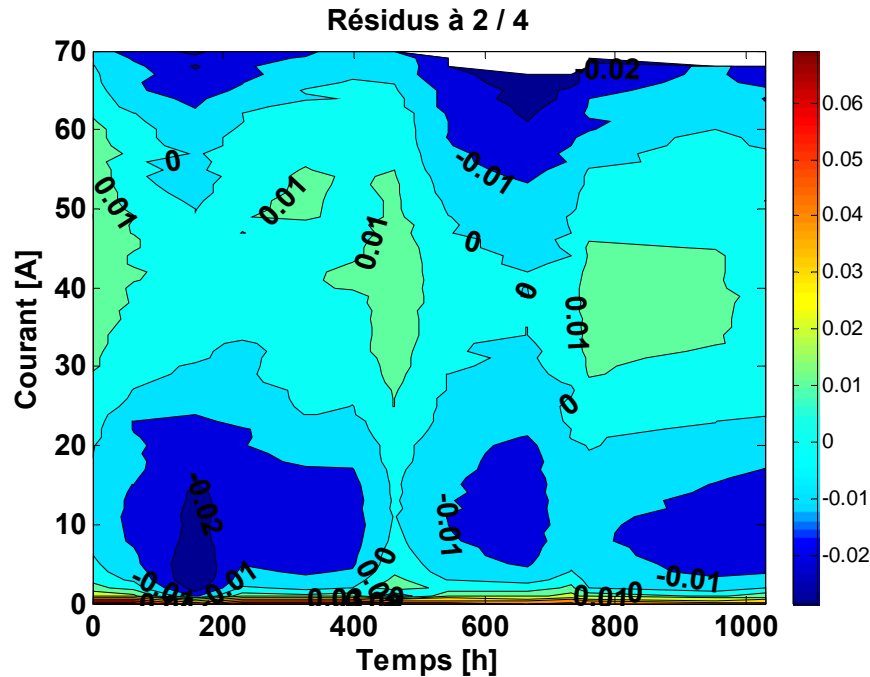


Figure VI- 12 : Exemple de graphe des résidus (obtenu pour FSA/FSC=2/4)

La représentation graphique des résidus peut être utilisée dans le but de prouver que le modèle quadratique proposé ajuste bien les résultats des traitements dans le domaine expérimental lié au temps de vieillissement, aux couples FSA/FSC et aux courants choisis. Ainsi, pour un couple de surstoechiométries FSA/FSC égal à 2/4, la différence entre les valeurs expérimentales et prédites est inférieure à  $\pm 0.02V$  dans le plan temps – courant. La valeur du coefficient de détermination  $R^2$  vient corroborer ce dernier résultat :

$$R^2 = 0.9812 \quad (VI- 18)$$

#### VI.4.3 ETUDE PAR LA MPE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE ELEVEE SUR LA RESISTANCE INTERNE DU STACK

##### VI.4.3.1 Relevés de spectres d'impédance à 55°C

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de plus en plus utilisée pour l'étude et la caractérisation des PàC [Wal01] [Gar03] [Can01]. Son principe repose sur l'application d'un faible courant sinusoïdal (perturbation) superposé à une composante continue de courant, le courant de polarisation, et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la tension de l'élément étudié (mode galvanostatique). Inversement, le signal d'entrée peut être la tension et le signal réponse, le courant (mode potentiostatique). Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance  $|Z|$ . Le déphasage entre la tension et le courant complète l'information

pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ . Lors des mesures, on balaye une gamme de fréquences, généralement assez large, de l'ordre de la dizaine de kHz au mHz dans le cas des PàC. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique.

L'étude de la pile en régime dynamique s'est faite à Belfort au moyen de l'impédancemètre Zahner autour d'un point de polarisation, ou point de fonctionnement statique (atteint en imposant une composante continue de courant égale à 35A), grâce à des perturbations sinusoïdales de faible amplitude (1A crête à crête) et de fréquence variable (de 30kHz à 10mHz). La tension a été mesurée aux bornes du stack. Les relevés de spectres d'impédance ont été effectués pour différents couples de stoechiométries FSA/FSC (2/5, 2/4, 2/3, 1.5/3.5 plus quelques relevés effectués à la fin du vieillissement pour le jeu 1.5/4), à une température de pile de 55°C (humidité relative de l'air entrant dans la pile de 100%, température de rosée de l'air égale à 25°C en amont du stack).

La figure VI- 13 correspond à un exemple de spectre d'impédance de la PàC étudiée. L'affichage est réalisé dans le plan complexe.

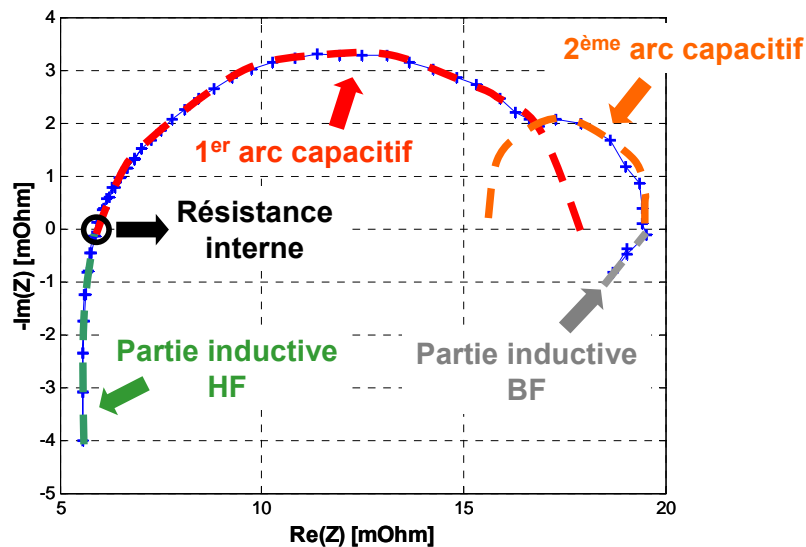


Figure VI- 13 : Exemple d'un relevé de spectre d'impédance (relevé initial avant vieillissement)

Le tracé du spectre peut être décomposé en plusieurs parties :

- une partie inductive qui se dessine aux hautes fréquences (entre 30kHz et 4kHz approximativement), liée aux différentes interfaces de connexion sur la PàC,
- un premier arc capacitif (entre 4kHz et 130Hz), qui correspond à des phénomènes de transferts de charges (électrons et protons dans les doubles couches), phénomènes rapides,
- un second arc capacitif (entre 130Hz et 0.2Hz), qui correspond à des phénomènes de transport de masse (diffusions des espèces), phénomènes lents,
- une partie inductive (fréquences inférieures à 0.2Hz) que nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer de manière bien précise. En tout cas, à très basse fréquence, il nous est difficile de conserver le stack dans un état stationnaire idéal. Cette partie inductive se retrouve aussi parfois dans des tracés d'impédance issus de la littérature et des explications théoriques liées à la physique de la PàC sont parfois données [Bul97].

L'ensemble des spectres d'impédance, relevés lors des caractérisations réalisées pendant l'essai d'endurance, apparaît sur la figure VI- 14 (pour le stack comportant trois puis deux cellules). Nous avons choisi ici de ne pas faire apparaître la partie inductive basses fréquences.

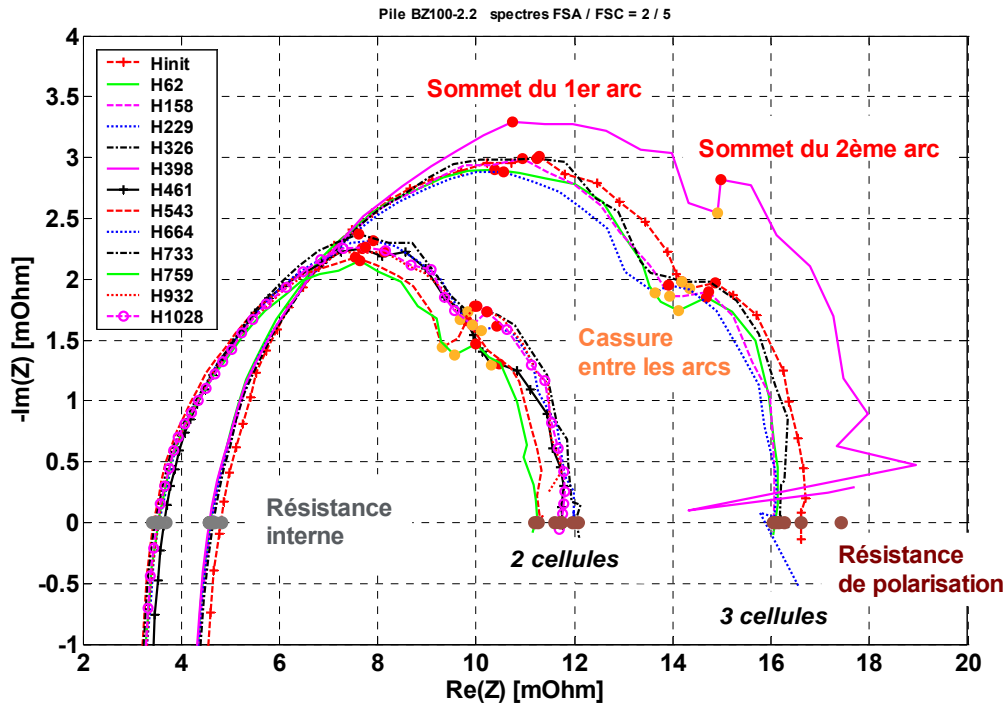


Figure VI- 14 : Ensemble des spectres d'impédance enregistrés pendant le vieillissement pour FSA / FSC = 2 / 5

#### VI.4.3.2 Application de la MPE

Afin d'étudier l'influence du fonctionnement à des températures élevées sur les performances de la pile, nous choisissons de suivre l'évolution du paramètre résistance interne (mesurée à hautes fréquences) en fonction du temps et des conditions de surstoéchiométrie cathode (FSC). La résistance interne correspond essentiellement à la résistance des membranes et elle constitue un bon indicateur de leur assèchement (cf paragraphe V. 3). Le problème majeur des membranes Gore utilisées dans le stack étudié réside dans la difficulté à maintenir leur charge en eau à un niveau suffisant à des températures élevées (soit, dans les conditions adoptées ici pour l'humidification, pour des températures supérieures à 60°C).

A partir des relevés de spectres d'impédance effectués lors du test d'endurance, nous étudions donc l'impact des facteurs temps de vieillissement (t) et FSC sur la résistance interne, d'abord pour le stack de trois cellules et puis ensuite pour le deux cellules. Nous ne considérerons ici que les spectres enregistrés pour FSA=2.

Tableau VI- 13 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des trois cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	0h	temps liés aux caractérisations	398h	6
FSC	3	4	5	3

Tableau VI- 14 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des deux cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	460h	temps liés aux caractérisations	952h	6
FSC (FSC)	3	4	5	3

Une fois encore, la construction du PE découle de l'hypothèse d'une forme particulière de modélisation, adaptée aux objectifs de l'étude, à savoir ici la modélisation d'une surface de réponse. Le modèle retenu dans ce contexte est un modèle polynomial du second degré dont les coefficients seront estimés à partir de l'analyse des résultats d'essais grâce à la méthode des moindres carrés.

Les modèles polynomiaux relatifs à la résistance interne dans le cas des trois cellules  $\hat{R}_{\text{int}_{3\text{cells}}}(\text{m}\Omega)$  et pour le stack comportant deux cellules  $\hat{R}_{\text{int}_{2\text{cells}}}(\text{m}\Omega)$  sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 \hat{R}_{\text{int}_{3\text{cells}}}(\text{m}\Omega) &= 4.528 + 0.015 \times t + 0.168 \times \text{FSC} - 0.007 \times t^2 - 0.037 \times \text{FSC}^2 \\
 &\quad - 0.052 \times t \times \text{FSC} \\
 \hat{R}_{\text{int}_{2\text{cells}}}(\text{m}\Omega) &= 3.436 + 0.01 \times t + 0.107 \times \text{FSC} + 0.041 \times t^2 - 0.033 \times \text{FSC}^2 \\
 &\quad - 0.043 \times t \times \text{FSC}
 \end{aligned}
 \tag{VI- 19}$$

Pour le stack de trois cellules :  $R^2=0.8613$

Pour le stack de deux cellules :  $R^2=0.7911$

Les tracés par iso-réponses de la résistance interne sont présentés dans le plan FSC - temps en Figure VI- 15, à la fois pour un stack de trois cellules pendant les 398 premiers heures de fonctionnement, et pour deux cellules le reste du temps.

**Remarque :**

*Lors de la représentation de la surface de réponse relative à la résistance interne, l'équation liée à la réponse  $\hat{R}_{\text{int}_{3\text{cells}}}(\text{m}\Omega)$  est tracée jusqu'à  $t=460\text{h}$ . De même, l'équation liée à  $\hat{R}_{\text{int}_{2\text{cells}}}(\text{m}\Omega)$  est tracée de  $t=460\text{h}$  à  $t=1000\text{h}$ .*

La diminution de la stoechiométrie cathode (de 5 vers 3) se traduit par une baisse légère de la résistance interne. Dans le domaine expérimental considéré, des débits plus importants conduisent donc à un assèchement des membranes. La figure VI- 15 montre aussi que le facteur temps n'a pas d'impact important sur la variation de la résistance interne, qui reste très contenue.

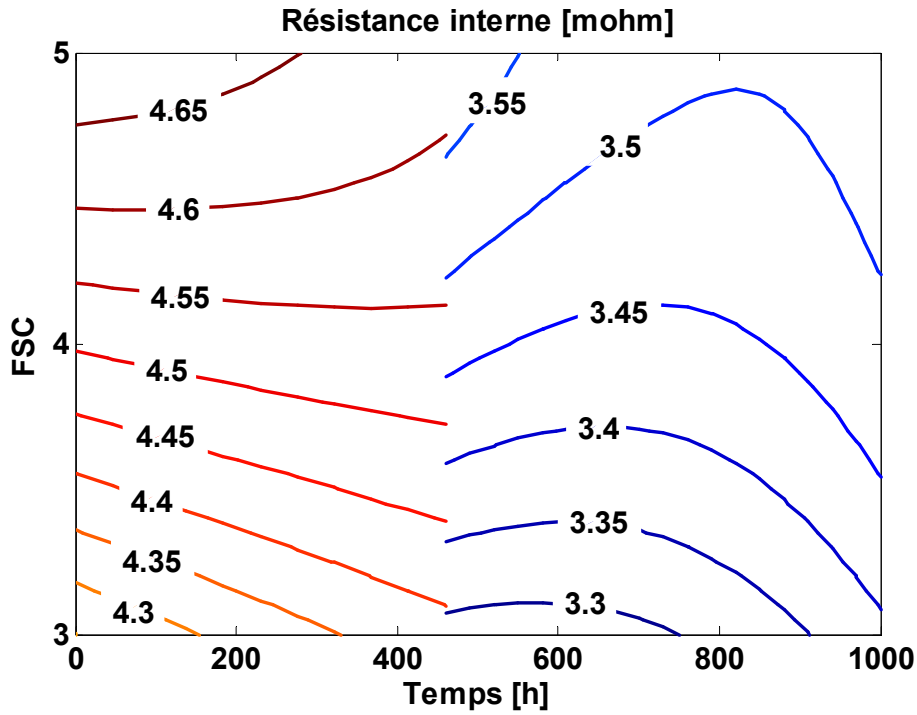


Figure VI- 15 : Représentation par iso-réponses de la surface relative à la résistance interne du stack étudié (FSA=2)

Prenons maintenant par exemple le cas particulier de l'évolution de la résistance interne, mesurée pour un couple de surstoechiométries anode/cathode égal à 2/3 (Figure VI- 16). Pour le stack comportant trois cellules, la valeur de la résistance interne augmente entre  $t=0$  et  $t=460h$  d'environ 1.6% (passage de 4.27 à 4.34m $\Omega$ ). De même, pour le stack doté de deux cellules, la résistance interne évolue de 3.29 à 3.38 m $\Omega$  entre  $t=460h$  et  $t=1000h$ , soit une augmentation de 2.9%.

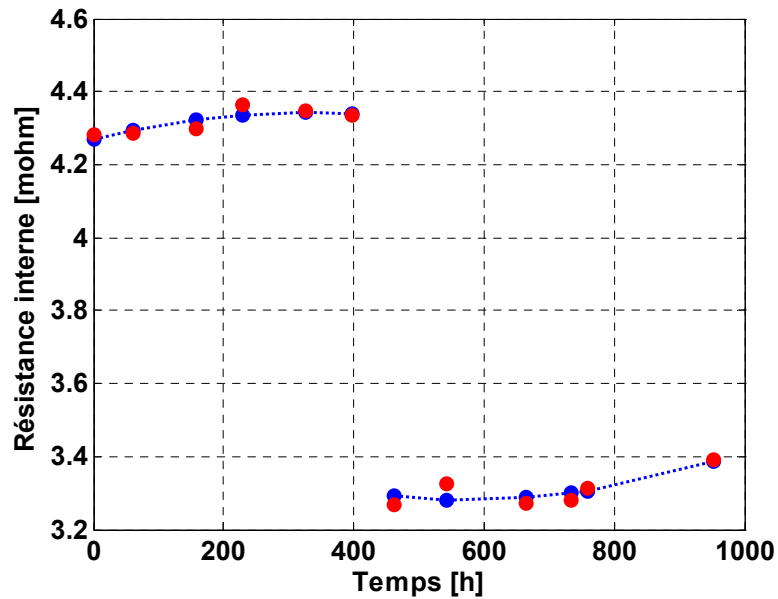


Figure VI- 16 : Evolution de la résistance interne pour FSA / FSC = 2 / 3 (stack de 3 puis 2 cellules)



#### VI.4.4 ETUDE PAR LA MPE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE ELEVEE SUR LA RESISTANCE DE POLARISATION DU STACK

La valeur de la résistance de polarisation est un indicateur des performances globales de la pile. De même que dans l'étude menée précédemment, nous étudions l'impact des facteurs temps de vieillissement (t) et FSC sur la résistance de polarisation, d'abord pour le stack de trois cellules et puis ensuite pour la pile dotée de deux cellules. A nouveau, nous ne considérons que les spectres enregistrés pour FSA=2.

Tableau VI- 15 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des trois cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	0h	temps liés aux caractérisations	398h	6
FSC	3	4	5	3

Tableau VI- 16 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des deux cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	460h	temps liés aux caractérisations	952h	6
FSC	3	4	5	3

Les modèles polynomiaux relatifs à la résistance de polarisation pour le stack à trois cellules  $\hat{R}_{pola_{3cells}(m\Omega)}$  et pour le stack à deux cellules  $\hat{R}_{pola_{2cells}(m\Omega)}$  sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 \hat{R}_{pola_{3cells}(m\Omega)} &= 17.014 + 0.522 \times t - 2.611 \times FSC + 1.125 \times t^2 + 1.487 \times FSC^2 \\
 &\quad - 0.275 \times t \times FSC \\
 \hat{R}_{pola_{2cells}(m\Omega)} &= 12.889 + 0.091 \times t - 2.027 \times FSC - 0.290 \times t^2 + 0.892 \times FSC^2 \\
 &\quad - 0.190 \times t \times FSC
 \end{aligned}
 \tag{VI- 20}$$

Pour le stack de trois cellules :  $R^2=0.9779$

Pour le stack de deux cellules :  $R^2=0.9605$

La surface de réponse relative à l'évolution de la résistance de polarisation est donnée par la Figure VI- 17, en fonction des facteurs temps de vieillissement (t) et FSC.

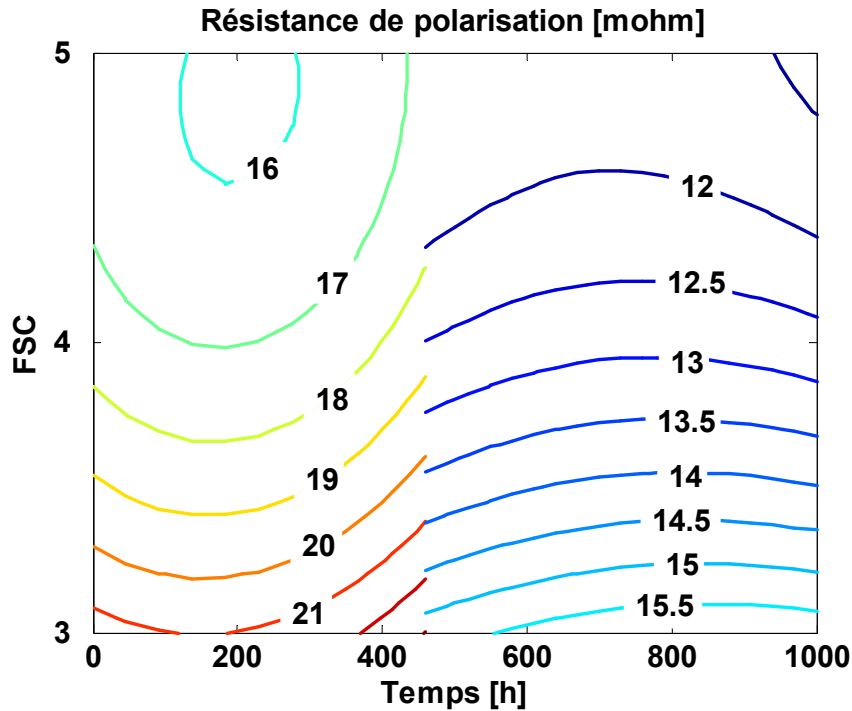


Figure VI- 17 : Tracé de la surface de réponse liée à la résistance de polarisation (stack 3 puis 2 cellules)

La figure VI- 17 montre qu'une augmentation de la surstoechiométrie cathode conduit à une diminution de la résistance de polarisation, soit à une augmentation globale des performances en tension de la PàC. La surface de réponse fait donc apparaître une amélioration des performances de la pile pendant les 180 premières heures de fonctionnement. C'est entre la 200ème et 460ème heure de fonctionnement que s'opère une dégradation de la tension de la pile (résistance de polarisation plus élevée). Les 540 heures suivantes, qui correspondent au fonctionnement sur les 2 cellules restantes, donnent lieu à une période de stabilisation des performances de la pile.

Nous pouvons considérer le cas particulier de l'évolution de la résistance de polarisation, mesurée pour un couple de surstoechiométries anode/cathode égal à 2/3 (Figure VI- 18). La valeur de la résistance de polarisation présente une tendance générale à la hausse durant les 400 premières heures ; elle passe ainsi de 21.7 à 23.5mΩ, ce qui correspond à une augmentation de 8.29%. Lors de la période relative au fonctionnement sur 2 cellules, une légère hausse de la valeur de la résistance peut aussi être décelée : la résistance passe de 15.1 à 15.8mΩ, soit une augmentation de 4.9% sur les quelques 1000h.

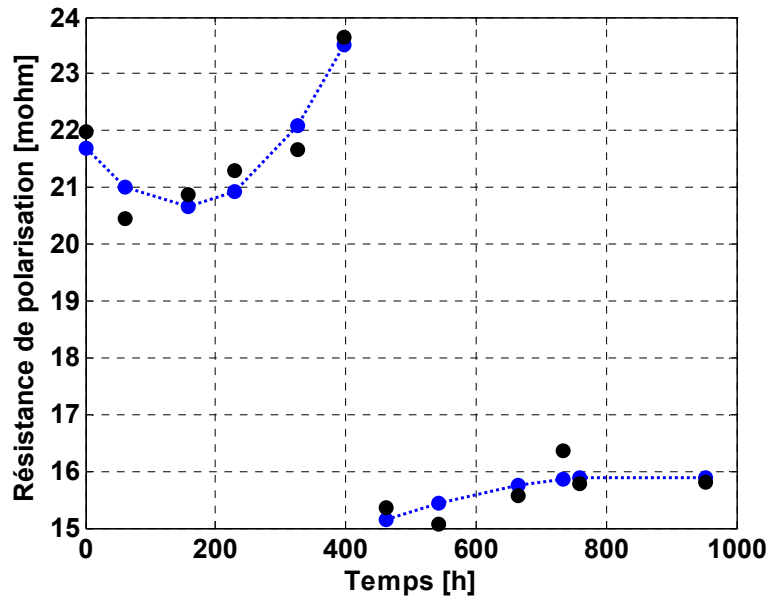


Figure VI- 18 : Evolution de la résistance de polarisation pour FSA / FSC = 2 / 3 (stack de 3 puis 2 cellules)

Une comparaison entre les résultats des deux essais d'endurance réalisés sur 1000h, dans un cas à la température nominale de 55°C (chapitre V) et dans l'autre cas à une température de 65°C (chapitre VI), devra être réalisée ultérieurement. Nous pouvons cependant formuler ici quelques remarques. Dans les deux essais, la valeur de la résistance interne des stacks n'a pas vraiment constitué un indicateur du vieillissement. Les mesures de résistance interne ont toutefois mis en évidence le problème majeur des membranes Gore utilisées : leur charge en eau est très difficile à maintenir dès que des températures supérieures à 60°C sont dépassées (pour les conditions de pressions et d'humidifications des gaz réactifs adoptées dans les tests). La résistance de polarisation a plus fortement varié au cours du temps dans le cas de l'essai d'endurance réalisé à 55°C. D'une manière générale, pour l'essai réalisé à 65°C, la dégradation physique de la pile au cours du temps n'apparaît pas de manière prononcée sur les différents graphes présentant l'évolution temporelle de la tension de pile. Le problème sur la cellule n°3 n'apparaît que de façon relativement soudaine, après 400 heures de fonctionnement environ. Des études plus fines des relevés effectués pendant les séquences de caractérisation et lors des procédures de conditionnement les précédant permettent néanmoins d'observer des disparités entre le comportement de la cellule n°3 et ceux des deux autres cellules [Can05 interne].

## VI.5 CONCLUSION DU CHAPITRE VI

Nous avons présenté dans ce chapitre trois exemples différents d'application de la Méthodologie des Plans d'Expériences (MPE). Ces exemples ont été choisis de manière à mettre en évidence l'intérêt de la MPE et à l'inscrire dans une démarche scientifique et technique visant à aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant dans les PàC. L'utilisation des plans d'expériences, la modélisation de l'expérience constituent en effet à notre avis des préalables fort utiles au développement de modèles de connaissance de PàC.

La première application de la méthodologie a concerné la caractérisation d'une zone physique particulière de pile : les plaques bipolaires distributrices des gaz réactifs. Un modèle simplifié macroscopique, orienté génie électrique, avait été proposé au L2ES en 2004 pour

représenter les accumulations de gaz et les pertes de charges dans les compartiments anode - cathode d'un stack de pile PEM. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était de déterminer les influences respectives des facteurs débits de gaz, température de rosée de l'air et humidité relative en amont du stack sur le niveau des pertes de charge. L'étude réalisée nous a permis de constater, dans le domaine expérimental considéré, que la variation du débit a un effet majeur sur les différences de pression amont – aval au niveau de la pile. En comparaison, les autres facteurs pris en compte n'ont que peu d'impact sur la réponse. Ces observations nous permettent de considérer que, dans le cas de la modélisation physique simple adoptée (développée en monophasique), la résistance fluide témoignant des pertes de charge pourrait être exprimée en fonction du seul débit de gaz. La démarche expérimentale adoptée permet aussi de bien déterminer la zone de validité et les limites d'un tel modèle. Le domaine expérimental a en effet été choisi de manière à ne pas engendrer « volontairement » de phénomène de noyage. De plus, dans les expériences réalisées, la pile ne débite pas de courant. Les résultats de l'étude pourraient donc être sensiblement différents pour des densités de courant délivrées importantes.

La seconde application de la MPE a été réalisée dans le but de mieux cerner l'impact de l'humidification des gaz sur la variation de la résistance interne de la pile (essentiellement liée aux membranes). On le sait, dans les piles PEM, la gestion de l'eau demeure encore à la fois cruciale et problématique ; les membranes doivent notamment être correctement hydratées pour posséder une bonne conductivité protonique. La mesure de la résistance interne a été réalisée ici en utilisant la technique de l'impédancemétrie et en considérant différents facteurs : mode de régulation de la pression dans les compartiments anode / cathode, température du stack et température de rosée de l'air en amont de la pile. L'analyse des résultats des essais a mis en évidence l'importance des facteurs températures de pile et température de rosée de l'air en amont du stack. Elle a aussi fait apparaître la faible influence du type de mode relatif à la régulation de pression (ceci, toujours dans le domaine expérimental considéré). En outre, une interaction forte et significative entre la température de pile et la température de rosée a été mise en évidence et interprétée d'un point de vue physique. Des relations mathématiques liant la résistance interne aux différents facteurs ont également été proposées.

Nous nous sommes ensuite intéressés à nouveau à l'aspect vieillissement des PàC de type PEM et nous avons initié l'analyse d'un vieillissement réalisé sur 1000h à une température supérieure aux conditions nominales. L'étude a été entreprise en utilisant et en développant les outils et les méthodes présentés précédemment dans le cadre du chapitre V. La définition des essais liés aux caractérisations (courbes de polarisation et spectres d'impédance intervenant au cours de l'essai d'endurance) avait été réalisée en tenant compte au mieux de la MPE. La Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) a donc pu être mise en œuvre pour exploiter des courbes de polarisation enregistrées au cours de l'essai d'endurance, et cette fois-ci pour quatre différents couples de surstoechiométries anode / cathode. Des modèles représentant l'évolution des performances de la pile en fonction des conditions de caractérisation ont été donnés. Des surfaces de réponse en tension ont été présentées dans le plan temps – courant pour les quatre jeux de surstoechiométries. L'exploitation des résultats de l'essai d'endurance a également été réalisée en considérant les caractérisations réalisées au moyen de l'impédancemétrie (pour un courant de polarisation égal à 35A et pour une surstoechiométrie anode égale à deux), ce qui n'avait pas pu être fait dans le cadre de l'essai présenté au chapitre V. Des relations mathématiques exprimant les résistances internes et de polarisation en fonction des paramètres temps et surstoechiométrie cathode ont donc finalement pu être proposées.

Nous pensons que les trois différentes études réalisées ont contribué à bien montrer les potentialités offertes par la MPE dans le domaine de la modélisation des générateurs PàC et en particulier dans le cadre d'une approche phénoménologique.

Pour conclure ce chapitre, nous proposons de faire une typologie succincte mais plus conceptuelle qui met en relation les problèmes posés dans la recherche sur les PàC et les différentes approches de plans d'expériences que l'on peut trouver dans la littérature.

☞ **Première caractérisation d'un stack PEM ou d'un système PàC inconnu,** mais possédant des composants relativement classiques (membrane Gore par exemple) :

- Utilisation d'un plan de criblage (si possible fractionnaire) pour différents paramètres température de stack, pressions, débits, courant de charge, humidifications, sur des gammes relativement larges (exemple : 20°C – 80°C pour la température, avec quelques niveaux seulement). Quelques essais supplémentaires de validation pour éviter de faire un plan complet.

Ensuite :

- Utilisation de surfaces de réponse sur des gammes d'évolution des paramètres réduites qui peuvent conduire à la recherche d'optima. Gammes « intéressantes » déterminées également grâce à l'expérience et au savoir-faire acquis sur la caractérisation de ce type de pile et sur la connaissance de son comportement général. (exemple : pour la température, MSR sur la plage 60 – 80°C ou sur une plage délimitée correspondant à des démarrages ou fonctionnements à froid 20 - 30°C ou -10 - +10°C).

Puis :

- Optimisation des conditions de fonctionnement par exemple par des méthodes de type désirabilité, multi-objectifs (en prenant en considération plusieurs réponses : puissance, rendement du système PàC...).

☞ **Première caractérisation d'une zone physique de stack PEM inconnue :**

- Plans de criblage

☞ **Volonté de déterminer la reproductibilité et la répétabilité d'essais :**

- Plans produits

☞ **Essais de durée de vie, fiabilité et diagnostic :**

- Plans d'optimisation, plans produits et/ou duaux.

# Conclusion

Dans les années 1990, le développement de nouveaux cœurs de pile plus performants a suscité un regain d'intérêt manifeste pour la technologie des PàC PEM et pour le gaz hydrogène. Des centres de recherche publics – privés et des universités souvent localisés en Amérique du Nord, au Japon et en Europe se sont engagés dans d'importants projets scientifiques et techniques. Les communications offertes dans des revues et lors de conférences, les reportages, les prototypes, les annonces des industriels concernés ont contribué à faire largement apparaître les piles comme une solution prometteuse aux problèmes de l'énergie et de la pollution. Des applications potentielles ont été imaginées dans de nombreux champs : les transports, la production décentralisée d'électricité et la cogénération, les appareils nomades (téléphones, ordinateurs portables...). Il est aussi assez vite apparu que l'environnement transport engendrerait des contraintes particulièrement fortes sur les nouveaux dispositifs électrochimiques en termes de performances, de compacité, de masse et de durée de vie. Dans un générateur PàC embarqué, aux nombreux composants, les fonctions à réaliser sont en effet multiples et les besoins en termes d'intégration, de coût, de fiabilité sont à la fois très importants et très liés. La faisabilité technique d'un véhicule électrique à PàC a été illustrée par la réalisation de démonstrateurs automobiles. Pour autant, il est maintenant clair que des travaux de recherche conséquents seront encore nécessaires pour aboutir à une bonne compréhension de la physique des piles et pour parvenir à l'émergence d'une technologie viable techniquement et économiquement. Dans cette optique, il semble dès lors particulièrement nécessaire d'adopter une approche scientifique qui consiste à mêler étroitement expérimentation, analyse des phénomènes, modélisation de l'expérience, modélisations physique et comportementale.

Ce mémoire de thèse s'inscrit pleinement dans cette démarche et les travaux présentés visent à mieux appréhender la méthodologie des plans d'expériences dans les recherches menées sur les PàC et systèmes PàC.

Ce rapport débute par une description brève et générale de la PàC PEM, et de son principe de fonctionnement. Ce type de pile est sans doute le plus adapté aux applications transports en raison de sa compacité, de ses performances relativement élevées en rendement, voire de sa durée de vie et de sa température de fonctionnement favorisant des temps de démarrage réduits. Nous insistons cependant sur le fait que les PàC PEM demeurent des systèmes particulièrement complexes et qu'un grand nombre de phénomènes physico-chimiques, thermiques, fluidiques, électrochimiques, mécaniques et électriques apparaissent dans ces objets. Non seulement les paramètres physiques à étudier et à maîtriser sont nombreux mais ils présentent aussi des influences mutuelles conséquentes. Un rapide état de l'art portant sur les différentes approches liées à la modélisation des PàC est alors réalisé. Il montre en particulier que de forts besoins s'expriment en termes d'expérimentations, de métrologie, de rationalisation des essais, de modélisation des expériences. L'élaboration de modèles comportementaux et de connaissance demande en effet forcément des phases de tests importantes destinées à l'observation des phénomènes, à l'identification des paramètres et à la validation des propositions théoriques.

Nous donnons ensuite les éléments bibliographiques essentiels relatifs à la méthodologie des plans d'expériences, choisie pour apporter des réponses aux problématiques PàC mises en évidence dans la première partie du mémoire. D'une façon générale, la technique des plans d'expériences constitue un outil d'organisation et de gestion d'une campagne expérimentale

destinée à apporter des éléments d'information, facilement interprétables sur le système étudié. La définition des expériences à réaliser permet de construire un modèle d'exploration du domaine expérimental, modèle qui peut alors être utilisé à des fins d'optimisation.

Le troisième chapitre du rapport est consacré à une mise en application des concepts de la méthodologie développée précédemment. Un premier plan d'expériences, destiné à étudier l'influence des débits et des pressions des gaz réactifs, côtés anode et cathode, sur les performances de la pile a été réalisé avec un stack PEM ZSW 500W utilisé en mode régulation de pression. La réponse étudiée a d'abord été la puissance maximale de la pile, puis son rendement calculé pour cette même puissance. Deux modalités, ou niveaux, ont été retenues pour chacun des quatre paramètres. Les seize essais correspondant au plan complet ont alors été réalisés. Des analyses de la variance pour le plan complet et pour le plan fractionnaire (huit expériences choisies judicieusement parmi les seize réalisées) ont conduit à des résultats sensiblement identiques, à savoir une influence majeure du facteur débit d'air sur le niveau de puissance maximal atteint par la pile étudiée. Ce premier plan réalisé a laissé apparaître une réduction possible du nombre d'essais expérimentaux grâce à l'utilisation d'essais croisés. D'autres résultats « parlants » ont pu être obtenus par l'utilisation de méthodes statistiques et par des représentations graphiques des effets des paramètres. Des modèles « statistiques » matriciels ont été proposés pour exprimer les réponses (puissance maximale et rendement) en fonction des débits et des pressions. Des considérations physiques nous ont ensuite conduit à réaliser une étude complémentaire, sensiblement différente de la première dans la mesure où nous ne nous sommes plus intéressés seulement à la puissance maximale atteinte mais à la puissance de la pile délivrée pour des valeurs de courant données. L'analyse des résultats a alors permis de mettre également en évidence l'influence des pressions (notamment cathodique) sur la puissance délivrée par la pile. Cette dernière étude montre l'intérêt d'un fonctionnement en mode régulation de pression. Les premiers travaux présentés dans cette partie du rapport ont donné lieu à une communication lors de la conférence internationale *FDFC2004*. L'article légèrement modifié et complété a été retenu pour publication dans la revue internationale *Journal of Power Sources* [Wah06a].

Les plans et les outils logiciels mis au point lors de cette première étude ont par la suite été développés et utilisés pour analyser des résultats expérimentaux collectés sur une pile PEM Helion. Les analyses réalisées et présentées dans le chapitre IV permettent d'estimer quantitativement, pour différents niveaux de courant de charge, les incidences sur la tension de pile des paramètres température de stack, pressions et surstoechiométries des gaz réactifs. Un premier plan factoriel complet de seize expériences (avec quatre facteurs possédant chacun deux niveaux) a été établi afin d'obtenir un aperçu des impacts respectifs des quatre facteurs sur les performances de la PàC. Différentes analyses graphiques, statistiques et mathématiques ont été effectuées pour calculer les effets et les contributions respectives des paramètres physiques. Les effets dominants, dans le domaine expérimental considéré, de la température de pile et de la pression des gaz sont détectés. Un deuxième plan comportant douze expériences et mettant en jeu ces deux facteurs a alors été mis en oeuvre afin d'identifier plus précisément les influences de la température et de la pression des gaz sur la tension. Cette étude a souligné la linéarité et la non-linéarité respective des facteurs température et pression, dans le domaine expérimental considéré. Un troisième plan ne nécessitant que six expériences a ensuite été proposé : il met en jeu les deux mêmes facteurs, avec trois niveaux pour la pression et deux niveaux pour la température. Les résultats du deuxième et du troisième plan ont donné lieu à des résultats similaires, ce qui montre que le nombre d'expériences nécessaires peut être réduit par le plan restreint adopté. Une modélisation « statistique » de la tension de pile en fonction des paramètres étudiés a alors été mise en oeuvre pour optimiser les conditions de fonctionnement de la pile. D'une manière plus générale, le travail présenté dans cette partie montre que la méthodologie des plans d'expériences

peut être un moyen pertinent pour analyser une série d'essais menés sur une PàC et pour déterminer ensuite les conditions opératoires les plus favorables à la PàC. L'intérêt pratique des méthodes, des outils logiciels développés peut être mis en avant car les travaux réalisés ont une portée et une finalité pratiques assez spécifiques à l'application PàC. L'originalité des travaux réside aussi dans le niveau de puissance déjà conséquent de la PàC étudiée (5kW) et des contraintes expérimentales qui en découlent. Ces recherches menées dans le cadre et à la suite du projet SPACT ont été valorisées par une participation à la conférence internationale *European PEFC Forum 2005* [Wah05b]. L'article a été complété par une étude de l'incidence de l'humidification des réactifs sur la valeur de la résistance de membrane (présentée au chapitre VI), et publié dans la revue *Fuel Cells : From Fundamental to Systems* [Wah06d].

Le cinquième chapitre est consacré à une analyse de résultats expérimentaux issus d'un essai d'endurance d'une PàC PEM 100W ayant fonctionné en régime stationnaire sur 1000h. Pour effectuer cette analyse, nous avons recours à des modèles donnant lieu à des surfaces de réponses. Celles-ci permettent de représenter l'évolution de la tension de la pile étudiée en fonction du temps, du courant de charge et du facteur de surstoechiométrie cathode. Une méthode particulière a été mise en oeuvre pour améliorer localement la qualité de l'ajustement du modèle aux données collectées pendant les quelques deux cents premières heures du vieillissement. La démarche générale adoptée permet de déterminer les conditions de fonctionnement et de caractérisation mettant en évidence le vieillissement de la pile et la dégradation induite de ses performances. La Méthode des Surfaces de Réponses (MSR) utilisée conduit, dans le domaine expérimental considéré, à la recherche d'une combinaison des facteurs satisfaisant au mieux les exigences exprimées en terme de réponse optimale. Dans notre cas, les résultats de l'optimisation réalisée mettent notamment en évidence la possibilité de fonctionner à des surstoechiométries faibles pendant les premières heures de fonctionnement de la PàC. Après deux cents, voire trois cents heures en fonction de la valeur du courant, les tensions les plus élevées ne sont plus atteintes que pour de fortes valeurs de surstoechiométrie. Dans la deuxième partie du chapitre, nous étudions plus particulièrement la robustesse de la PàC vis-à-vis du temps et des conditions opératoires adoptées durant l'essai d'endurance. L'approche des surfaces de réponses duales est appliquée pour estimer les rôles respectifs des facteurs courant, surstoechiométrie cathode, durée du vieillissement et position des cellules dans la pile sur le niveau de la tension du stack. Des conditions de fonctionnement optimales sont déterminées pour obtenir d'une part une tension la plus élevée possible, et d'autre part une variabilité en fonction du temps et au niveau des tensions de cellules la plus faible possible, ceci de manière à aboutir à une fiabilité potentiellement plus grande (réduction de l'impact du vieillissement sur les performances et diminution de l'occurrence des problèmes tels que les noyages, la formation de points chauds sur les membranes). D'une manière générale, le travail présenté dans ce chapitre montre que la méthodologie des surfaces de réponse est un moyen approprié pouvant contribuer à caractériser, analyser et améliorer un ensemble aussi complexe qu'une PàC soumise à un vieillissement. Un article rédigé sur la base de ces travaux a été présenté à l'oral et publié dans les actes de la conférence *ISIE 2006* [Wah06b]. Un second article a été accepté pour une présentation orale de la conférence *IECON 2006* [Wah06c].

Les travaux réalisés et présentés dans le sixième et dernier chapitre ont pour objectif de montrer comment la méthode des plans d'expériences peut s'inscrire dans une démarche scientifique et technique visant à aboutir à de meilleures compréhension et représentation des phénomènes physiques intervenant dans les PàC.

La première application de la méthodologie concerne la caractérisation d'une zone physique particulière de pile : les plaques bipolaires distributrices des gaz réactifs. L'objectif est de déterminer les influences respectives des facteurs débits de gaz, température de rosée de l'air et humidité relative en amont du stack sur le niveau des pertes de charge dans un stack. L'étude



réalisée nous a permis de constater, dans le domaine expérimental considéré, que la variation du débit a un effet majeur sur les différences de pression amont – aval au niveau de la pile. En comparaison, les autres facteurs pris en compte n'ont que peu d'impacts sur la réponse. Ces observations nous conduisent à considérer que, dans le cas d'une modélisation physique macroscopique du passage des gaz dans la pile (développée en monophasique), la résistance fluide témoignant des pertes de charges peut être exprimée en fonction du seul débit de gaz. La démarche expérimentale adoptée nous a aussi permis de déterminer la zone de validité et les limites du modèle proposé. Les résultats de ces travaux ont été présentés à l'oral et dans une publication qui fait la synthèse des recherches menées entre 2003 et 2005 (conférence *JCGE'05* [Wah05a]).

La seconde étude est réalisée dans le but de mieux estimer l'impact de l'humidification des gaz sur la variation de la résistance interne de la pile. Sa mesure a été réalisée par impédancemétrie et en considérant différents facteurs : le mode de régulation de la pression dans les compartiments anode / cathode, la température du stack et la température de rosée de l'air en amont de la pile. L'analyse des résultats des essais met en évidence l'importance des facteurs températures de pile et température de rosée de l'air en amont du stack. Elle fait aussi apparaître la faible influence du type de mode relatif à la régulation de pression (dans le domaine expérimental considéré). En outre, une interaction forte et significative entre la température de pile et la température de rosée est mise en évidence et interprétée d'un point de vue physique. Des relations mathématiques liant la résistance interne aux différents facteurs sont également proposées et elles pourraient bien sûr être utilisées au sein de modèles de PàC.

Nous nous sommes ensuite et finalement à nouveau penchés sur le vieillissement des PàC et nous avons initié l'analyse d'un vieillissement réalisé sur 1000h à une température supérieure aux conditions nominales. L'étude est entreprise en utilisant et en développant les outils et les méthodes présentés le cadre du chapitre V. La définition des essais liés aux caractérisations (courbes de polarisation et spectres d'impédance intervenant au cours de l'essai d'endurance) est réalisée en tenant compte au mieux de la méthode des plans d'expériences. Des surfaces de réponse ont donc pu être mises en œuvre pour exploiter des courbes de polarisation enregistrées au cours de l'essai d'endurance, et cette fois-ci pour quatre différents couples de surstoechiométries anode / cathode. Des modèles représentant l'évolution des performances de la pile en fonction des conditions de caractérisation sont donnés. Des surfaces de réponse en tension sont présentées dans le plan temps – courant pour les quatre jeux de surstoechiométries. L'exploitation des résultats de l'essai d'endurance est également réalisée à partir des spectres d'impédance, ce qui n'avait pas pu être fait dans le cadre de l'essai présenté au chapitre V. Des relations mathématiques exprimant les résistances internes et de polarisation en fonction des paramètres temps et surstoechiométrie cathode sont donc finalement proposées. Elles peuvent elles aussi être mises à profit par exemple dans un modèle global de PàC.

Pour conclure, nous pensons avoir proposé un premier ensemble de travaux significatifs permettant de répondre à la problématique figurant en introduction de ce mémoire. Cette thèse a ainsi contribué à bien montrer certaines des potentialités offertes par la méthodologie des plans d'expériences dans le domaine des recherches sur les systèmes PàC. La méthodologie nous a semblé parfois quelque peu contraignante dans la mesure où nous n'étions pas toujours habitués au laboratoire à devoir réaliser des séries d'essais définies de manière très formelle. Il est ainsi parfois apparu que certains tests venaient à manquer dans les bases de données existantes et que cela rendait par conséquent difficile leurs exploitations ultérieures par la méthode des plans d'expériences. Certains types de plans, non étudiés dans cette thèse tels que les plans optimaux, pourraient peut-être contribuer à faire face à ce problème. L'intérêt, voire la nécessité, de réaliser les essais dans un ordre quelconque (randomisation) a représenté une autre difficulté, en particulier vis-à-vis des changements de niveaux devant intervenir sur des paramètres physiques liés à des constantes de temps importantes (température, hygrométrie). Enfin, il est apparu que la

problématique sous-jacente aux plans d'expériences, relative à l'harmonisation et à la standardisation des moyens d'essais et des procédures de tests demandera encore beaucoup d'efforts aux expérimentateurs de PàC.

La méthodologie des plans d'expériences pourrait maintenant être mise en œuvre dans un contexte opératoire bien spécifique aux applications transports ; nous pensons en particulier au cas des cycles de courant issus de profils de mission dynamiques temps – vitesse du véhicule. L'objectif principal consisterait alors à mettre en place une gestion et un conditionnement optimaux des gaz réactifs se traduisant par des consommations en hydrogène limitées et des performances élevées au niveau de la pile (voire au niveau du groupe électrogène) sur le profil considéré. La méthode des plans d'expériences pourrait ainsi nous aider à déterminer les valeurs des paramètres liés à cette gestion optimale (par exemple : choix des niveaux et des variations de débits, de pressions, d'humidifications... sur un cycle donné, connu ou pas a priori). L'apport des plans d'expériences serait certainement particulièrement intéressant dans la mesure où peu de modèles de connaissance dynamiques sont susceptibles d'apporter des réponses à cette problématique très complexe.



# Bibliographie

- [3M] 3M Fuel Cell Components  
[www.3m.com](http://www.3m.com)
- [Aid94] Centre d'enseignement et de recherche de statistique appliquée  
« Aide-mémoire pratique des techniques statistiques : pour ingénieurs et techniciens supérieurs » Paris : Ceresta, 1994, 4e éd. rev. et corr.  
ISBN : 2-901758-08-8
- [Ale95] Jacques ALEXIS  
« Pratique industrielle de la méthode Taguchi : les plans d'expériences »  
Paris : Association française de normalisation, c1995  
ISBN : 2-12-465008-4
- [Amp95a] J. C. AMPHLETT, R. M. BAUMERT, R. F. MANN, B. A. PEPPELEY, P. R. ROBERGE et T. J. HARRIS.  
« Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell \_ I. Mechanistic model development», Journal of the Electrochemical Society, 142: 1-8, 1995.
- [Amp95b] J. C. AMPHLETT, R. M. BAUMERT, R. F. MANN, B. A. PEPPELEY, P. R. ROBERGE et T. J. HARRIS.  
« Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell \_ II. Empirical model development», Journal of the Electrochemical Society, 142: 9-15, 1995.
- [ANR] Agence Nationale de la Recherche  
Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible (PAN-H)  
[www.agence-nationale-recherche.fr](http://www.agence-nationale-recherche.fr)
- [Bal] Ballard Fuel Cell  
[www.ballard.com](http://www.ballard.com)
- [Beg02] S. BEGOT; E. VOISIN; P. HIEBEL; E. ARTIOUKHINE; J.M KAUFFMANN;  
« D-optimal experimental design applied to a linear magnetostatic inverse problem », IEEE Transactions on Magnetics, Volume 38, Issue 2, Part 1, Mars 2002, Page(s): 1065 – 1068
- [Ben89] A. BENDELL, J. DISNEY et W. A. PRIDMORE  
« Taguchi methods : applications in world industry », Bedbord (UK): IFS, c1989, ISBN: 0-948507-92-6
- [Ben94] Daniel BENOIST, Yves TOURBIER, Sandrine GERMAIN-TOURBIER  
« Plans d'expériences : construction et analyse », Paris : TEC & DOC - Lavoisier, c1994  
ISBN : 2-85206-988-1
- [Biy05] A. BIYIKOGLU,  
« Review of proton exchange membrane fuel cell models », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, n°11, pp. 1181-1212, 2005.
- [Boi05] Mathieu BOILLOT  
« Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM » Institut National Polytechnique de Lorraine, NANCY, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Thèse soutenue le 26 octobre 2005

- [Box05] George E. P. BOX, J. Stuart HUNTER, William G. HUNTER  
« Statistics for experimenters : design, innovation, and discovery », Hoboken (N.J.) : Wiley-Interscience, cop. 2005, ISBN : 0-471-71813-0
- [Box78] George E P BOX William G HUNTER J Stuart HUNTER  
« Statistics for experimenters an introduction to design data analysis and model building », New York : J. Wiley & Sons, c1978, ISBN : 0-471-09315-7
- [Bre72] Y.BREELLE, O .BLOCH ; P.DEGOBERT, M.PRIGENT  
« Principe, Technologie, Applications des piles à combustibles »: Institut Français du Pétrole : recherche et témoignages des éditions Technip Paris, 1972
- [Bul97] Y. BULTEL  
« Modélisation des couches actives d'électrodes volumiques de piles à combustibles à membrane échangeuse de protons » Thèse de doctorat INPG – préparée au LEPMI et soutenue en 1997
- [Can01] D. CANDUSSO, T. PASCAL, E. RULLIÈRE, P. BAURENS  
« Impedance measurement of a proton exchange membrane fuel cell », Electric Vehicle Symposium 18 - du 20 au 24 octobre 2001 à Berlin
- [Can02] Denis CANDUSSO  
« Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique », Thèse de l'INP de Grenoble, soutenue le 29 Novembre 2002
- [Can02a] D. CANDUSSO, A. WALTER, S. BACHA, E. RULLIÈRE  
« Modelling, control and simulation of a fuel cell based power supply system with energy management », IEEE IECON'02 (Industrial Electronics Conference) - du 5 au 8 novembre 2002 à Séville
- [Can04 FDFC] Denis CANDUSSO, Fabien HAREL, Xavier FRANÇOIS, Alexandre DE BERNARDINIS, Marie-Cécile PERA, Daniel HISSEL  
« Experimental study of a 5kW PEM fuel cell for transportation applications », FDFC'04 France Deutschland Fuel Cell Conference, pp 355-360, ISBN 2914279-16-7, Belfort (France), 2004
- [Can04 Rapport  
DRIRE] D. CANDUSSO, F. HAREL, X. FRANÇOIS, D. HISSEL, M-C. PERA, J-M. KAUFFMANN  
« Influence de l'environnement sur le comportement de générateurs à pile à combustible », Rapport L2ES pour la DRIRE Franche-Comté (Convention 01 Y 0044-02), Août 2004.
- [Can04 rapport  
SPACT] Denis CANDUSSO, Fabien HAREL, Alexandre DE BERNARDINIS  
« Essais expérimentaux réalisés sur l'ensemble banc – pile Helion 5kW », Document SPACT. Rapport de synthèse, 2004.
- [Can05 rapport  
interne] Denis CANDUSSO, Bouchra WAHDAME, Fabien HAREL, Xavier FRANÇOIS, Marie – Cécile PERA, Daniel HISSEL, Jean – Marie KAUFFMANN  
« Essai d'endurance sur une pile à combustible PEM pour une température de fonctionnement supérieure à la température nominale », Rapport interne L2ES, octobre 2005
- [Chn04] Moussa CHNANI  
« Etude des actionneurs conditionnant les fluides dans un générateur pile à combustible », Rapport de stage DEA PROTEE, soutenu au L2ES le 31/8/2004.

- [Chn05a] Moussa CHNANI, Hattab MAKER, Marie-Cécile PÉRA, Denis CANDUSSO, Daniel HISSEL  
« Modeling of a PEFC generator » Electric Vehicle Symposium 21, Monaco, du 2 au 6 avril 2005.
- [Chn05b] M. CHNANI, H. MAKER, D. CANDUSSO, M-C. PÉRA, D. HISSEL  
« Electrical analogy modelling of PEFC system fed by a compressor », European Fuel Cell Forum 2005, Lucerne – Suisse, du 4 au 8 juillet 2005.
- [Chr05] Daniela CHRENKO  
« Characterization of a Polymer Electrolyte Fuel Cell System. Contribution to the Study of Fuel Cell Ageing », Master thesis, L2ES, Soutenance le 31 Octobre 2005
- [Clés CEA N° 44] Clés CEA N° 44  
« Nouvelles technologies de l'énergie », Hiver 2000 – 2001, ISSN 0298-6248
- [Clés CEA N° 50/51] Clés CEA N° 50/51  
« L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie », Hiver 2004 – 2005, ISSN 0298-6248
- [Cor03] J. M. CORREA, F. A. FARRET, L. N. CANHA et M. G. SIMÕES,  
« Simulation of fuel-cell stacks using a computer-controlled power rectifier with the purposes of actual high-power injection applications », IEEE Trans. on Industrial Applications, vol. 39, n° 4, juillet-août 2003, pp. 1136 - 1142.
- [Dag00] Pierre DAGNELIE  
« La planification des expériences: choix des traitements et dispositif expérimental », Journal de la Société Française de Statistique 141 (1-2), 5-29, 2000.
- [De6] Design-Ease® 6 Manual  
[http://www.statease.com/de6\\_man.html](http://www.statease.com/de6_man.html)
- [Dem96] Jacques DEMONSANT  
« Comprendre et mener des plans d'expériences », Paris : AFNOR, c1996  
ISBN : 2-12-475032-1
- [Die05] Philipp Dietrich, Daniel Laurent, Gino Paganelli, ...  
« Concept, Design and First Results of the Light Weight Fuel Cell Vehicle "HY-LIGHT" » Electric Vehicle Symposium 21, Monaco, du 2 au 6 avril 2005.
- [Dro97] Jean-Jacques DROESBEKE,..., Jeanne FINE,..., Gilbert SAPORTA,...  
« Plans d'expériences : applications en entreprise : [7e Journées d'étude en statistique, 1996, Marseille] », l'Association pour la statistique et ses utilisations et la Société statistique de France; Paris : Éd. Technip, 1997  
ISBN : 2-7108-0733-5
- [Dum04] Laurent DUMERCY  
« Contribution à la caractérisation thermique et fluide d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) », Thèse de Doctorat de l'UFC et de l'UTBM – préparée au L2ES et soutenue le 27 Octobre 2004
- [Els04] M.Y. EL-SHARKH, A. RAHMAN, M. S. ALAM, P. C. BYRNE, A. A. SAKLA, et T. THOMAS,  
« A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications », Journal of Power Sources, vol. 138, n° 1-2, novembre 2004, pp. 199-204.

- [Esc05] S. ESCRIBANO, A. MORIN, S. SOLAN, B. SOMMACAL, P. CAPRON, I. ROUGEAUX, G. GÉBEL,  
« Study of MEA degradation in operating PEM fuel cells », 3<sup>rd</sup> European PEFC Forum, Lucerne, 2005
- [Exp05] Témoignage de l'association Expérimentique [1996-2005]; sous la coordination de François LOUVET et Luc DELPLANQUE  
« Design of experiments : une approche pragmatique et illustrée : the French touch », Orléans : Expérimentique, DL 2005  
ISBN : 2-9525126-0-4
- [F. C. Handbook] Fuel Cell Handbook (Sixth Edition), By EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation November 2002
- [Fed72] V, FEDEROV  
« Theory of optimal experiments », Academic Press ED New York, 1972. 292 pages
- [FLUENT] Computational Fluid Dynamics (CFD) software and services from Fluent  
[www.fluent.com](http://www.fluent.com)
- [Fon05] Guillaume FONTES  
« Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », Thèse de Doctorat à l'INP, Toulouse, 2005
- [Fra05] FRANCO A.A., SCHOTT P., JALLUT C. et MASCHKE B.M.; A MULTISCALE  
« Dynamic Mechanistic Model for Transient Analysis of PEFCs ». 3rd European PEFC Forum, Luzern, 2005.
- [Fra05] Alejandro Antonio FRANCO  
« Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère, une approche Bond Graph dimension infinie », Thèse de Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon I, soutenue le 28/11/2005
- [Fri03] Wolfgang FRIEDE  
« Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM » Thèse de Doctorat à l'INPL, Nancy et soutenue le 28 août 2003.
- [Fue03] FUERO  
« Specification of Tests Procedures for PEM Fuel Cell Stacks », Draft version 3, prepared by the FUERO Consortium with Volvo as principal author, Mars 2003
- [fuelcellstore] [www.fuelcellstore.com](http://www.fuelcellstore.com)
- [Gar03] J. GARNIER, M-C. PERA, D. HISSEL, F. HAREL, D. CANDUSSO, N. GLANDUT, J-P. DIARD, A. DE BERNARDINIS, J-M. KAUFFMANN, G. COQUERY  
« Dynamic PEM fuel cell modeling for automotive applications », The IEEE Vehicular Technology Conference (VTC03), Orlando, du 4 au 9 octobre 2003.
- [Gar06] James GARNIER  
« Association en parallèle de générateurs pile à combustible »  
Thèse de Doctorat UFC – préparée au L2ES et soutenue le 20 juin 2006
- [Gau05] Jean-Pierre GAUCHI  
« Plans d'expériences optimaux : un exposé didactique »  
Revue MODULAD, 2005. Numéro 33, p : 139-162

- [Ger96] Luc GERBAUX  
« Modélisation d'une pile à combustible de type Hydrogène/air et validation expérimentale », Thèse INP-Grenoble, 1996.
- [Gore] Gore Fuel Cell Components  
[www.gore.com](http://www.gore.com)
- [Gou88] Jacques GOUPY  
« La méthode des plans d'expériences : optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats », Paris : Dunod, c1988  
ISBN : 2-04-018732-4
- [Gou99] Jacques GOUPY  
« Plans d'expériences pour surfaces de réponse », Paris : Dunod, c1999  
ISBN : 2-10-003993-8
- [Handbook] Engineering statistics handbook  
[http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri\\_d.htm](http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri_d.htm)
- [Har03 rapport INRETS] Fabien HAREL, Xavier FRANÇOIS, Samir JEMEI, S. MORATIN  
« Conception et réalisation d'un banc d'essais pour piles à combustible à membrane de faibles puissances. », Rapport INRETS-L2ES – LTE 0310
- [Har03] Fabien HAREL, Daniel HISSEL, Marie-Cécile PÉRA, Alexandre DE BERNARDINIS, Richard LALLEMAND, Gerard COQUERY, Stéphane RAËL, Bernard DAVAT  
« First experimental results on a 5kW PEMFC testing bench linked to constraints of the transportation systems », EPEFC'03, 2<sup>nd</sup> European Polymer Electrolyte Fuel Cell Forum, July 2003, Lucerne (Switzerland), pp 507-516, ISBN 3-905592 13-4
- [Har04] F. HAREL, X. FRANÇOIS, D. CANDUSSO, D. HISSEL, M-C. PÉRA, J-M. KAUFFMANN  
« First experimental results of PEMFC durability under constant power solicitation constraint », Conférence "2<sup>nd</sup> France – Deutschland Fuel Cell Conference 2004, FDFC2004 - Fuel Cells: Materials, Engineering, Systems, and Applications", Belfort, du 29 novembre au 2 décembre 2004, ISBN n°2914279-16-7
- [Har05 rapport INRETS] F. HAREL, D. CANDUSSO, X. FRANÇOIS, M-C. PÉRA, D. HISSEL, J-M. KAUFFMANN  
« Expérimentations sur piles à combustible à membrane de faibles puissances », Rapport INRETS LTE n°0503. Janvier 2005.
- [Hara04] K. HARALDSSON, K. WIPKE  
« Evaluating PEM fuel cell system models », Journal of Power Sources, vol. 126, n°1-2, pp. 88-97, 2004.
- [Her06] Andres HERNANDEZ  
« Diagnostic d'une pile à combustible de type PEFC », Thèse de Doctorat préparée au L2ES. La soutenance est prévue en novembre 2006
- [Hir98] J.H. HIRSCHENHOFER,  
« Fuel cell Handbook: Fourth edition », D.B. STAUFFER, R.R. ENGLEMAN, M.G. KLETT, November 1998.
- [His05] D. HISSEL, M.C. PÉRA, D. CANDUSSO, F. HAREL, S. BÉGOT  
« Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cell for embedded generators. Test bench design and methodology », Chapitre de "Advances in fuel cells", Research Signpost, Editeur Xiang-Whu Zhang, North Carolina State Univ. , 2005



- [His98] Daniel HISSEL  
« Contribution à la méthode de dispositifs électrotechniques par logique floue : Procédure de réglage sur site par plans d'expériences et méthodologie Taguchi. Application à un hacheur dévolteur et à une machine synchrone »  
Thèse de Doctorat de l'INP de Toulouse, soutenue le 13 novembre 1998
- [Hom05] A.G. HOMBRADOS, L. GONZ'ALEZ, M.A. RUBIO, W. AGILA, E. VILLANUEVA, D. GUINEA, E. CHINARRO, B. MORENO, J.R. JURADO  
« Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy », Journal of Power Sources 151 (2005) 25–31
- [Hoo02] Gregor HOOGERS  
« Fuel cell technology handbook » London ; New York ; Washington, D. C. : CRC Press, 2002 , ISBN : 0-8493-0877-1
- [INRETS 05] Séminaire de la Plate-Forme Intégratrice INRETS Effet de serre et transport, « Quelles orientations de recherche pour la réduction des émissions? », Ministère de la Recherche, Paris, 11/01/2005
- [IRH] Rapport de l'Institut de recherche sur l'hydrogène de l'Université Trois Rivières (<http://irh.uqtr.ca/bienvenue/index.php> )
- [Jem04] Samir JEMEI,  
« Modélisation par réseaux de neurone d'un générateur PEM », Thèse de Doctorat UTBM-UFC – préparée au L2ES et soutenue en 2004
- [Jem06] S. JEMEI, D. HISSEL, A.S. COINCE, B. AL-NASRAOUI  
« Optimization and Economic Analysis of an “Hybrid Fuel Cell, PhotoVoltaic and Battery” Electric Power Generation System», ASME Journal of Fuel Cell Science and Technology, à apparaître en Novembre 2006
- [Jou05] Astrid JOURDAN  
« Planification d'expériences numériques », Département de Mathématiques E.I.S.T.I. © Revue MODULAD Numéro 33, 2005
- [Kar04] Sandrine KARAM  
« Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt », Thèse de Doctorat préparée à l'Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes (IRCOM), Université de Limoges, soutenue le 26 novembre 2004
- [Kos33] KOSHAL (R.S).  
« Application of the method of maximum likelihood to the improvement of curves fitted by the method of moments », Journal of royal statistic Soc A96, p. 303-313, 1933.
- [Kou04] Raed KOUTA  
« Ingénierie robuste et optimisation d'expériences », Cours MA72, proposés à l'école doctorale Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM) 2003/2004, UTBM  
RAPPORT D'ACTIVITES  
« Système Pile à Combustible du L2ES », 2000 - 2004  
<http://l2es.utbm.fr/index.php>
- [L2ES rapport d'activités]
- [Lac04] Jérôme LACHAIZE  
« Etude des stratégies et des structures de commande pour pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible (PAC) destinés à la traction ». Thèse de Doctorat, LEEI à Toulouse, soutenue le 20 septembre 2004.

- [Lal03] Richard LALLEMAND, Alexandre DE BERNARDINIS, Gérard COQUERY, Jean-Pierre OUSTEN, Stéphane RAËL, Bernard DAVAT,  
« Active load for fuel cell system dedicated to transportation applications », EPE 2003, 10<sup>th</sup> European Conference on Power Electronics and Applications, 2-4 September 2003, Toulouse (France)
- [Lar03] James LARMINIE, Andrew DICKS,  
« Fuel cell systems explained » Chichester [England] : Wiley, cop. 2003  
ISBN : 0-470-84857-X
- [Las03] Gilles LASNIER  
« Plans d'expériences en gestion industrielle », Paris : Hermes science publications : Lavoisier, 2003  
ISBN : 2-7462-0742-7
- [Lec01] Edmond LE COZ  
« Méthodes et outils de la qualité - Outils classiques »  
[www.techniques-ingenieur.fr/](http://www.techniques-ingenieur.fr/) Dossier : AG1770, Date de parution : 07/2001
- [Lim04] Alexandre LIMA,  
« Installation et mise en service d'une pile à combustible en cogénération », rapport CReeD (CReeD-873), 2004
- [Lou04] François LOUVET  
« Journée de découverte – Plans d'expériences » © François Louvet – 2004
- [Lui06] D. LIU a, S. CASE  
« Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile », Journal of Power Sources, In Press, Corrected Proof, Available online 14 August 2006,
- [Mat<sup>TM</sup>] Statistics Toolbox,  
Optimization Toolbox For Use with MATLAB®, The MathWorks, Inc.,  
<http://www.mathworks.com>
- [Mey95] Raymond H. MEYERS, Douglas C. MONTGOMERY  
« Response surface methodology: process and product optimisation using designed experiments », New York : J. Wiley & sons, c1995  
ISBN :0-471-58100-3
- [Mor03] MORATIN Stéphane,  
« Conception, réalisation et modélisation d'un système permettant de contrôler la température et l'hygrométrie de l'air alimentant une pile à combustible de 500 W », CNAM L2ES soutenue le 10 janvier 2003
- [PEMEAS] PEMEAS enabling Competitive Fuel Cell  
<http://www.pemeas.com>
- [Peq02] Michel PEQUIGNOT  
« Application de la méthode des plans d'expériences à la conception des machines ». (responsable : Christophe ESPANET)  
Rapport de DEA PROTEE, L2ES en 2002.
- [Pér05] Marie-Cécile PERA  
« Systèmes Pile à Combustible Enjeux – Technologies Applications – Perspectives », Club EEA 2004/2005
- [Pér06] M.C. PERA, D. CANDUSSO, D. HISSEL, J.M. KAUFFMANN  
« Fuel Cell Power Generators: a great idea but a stubborn reality », IEEE Industrial Electronics Society Newsletter. September VOL. 55, NO. 3 2006. ISSN 0746-1240

- [Pha93] Roger PHAN-TAN-LUU  
« Méthodologie de la recherche expérimentale », Séminaire international de statistique en Euskadi. Edition Euskal-Estatistika-Erakundea / Instituto Vasco de Estadística X- 1993  
ISBN:84-75-42-127-10
- [Pil92] Maurice PILLET  
« Introduction aux plans d'expériences par la méthode Taguchi », Paris : Editions d'Organisation, c1992  
ISBN : 2-7081-1442-5
- [Pil94] Maurice PILLET  
« Appliquer la maîtrise statistique des procédés (MSP-SPC) », Paris : les Ed. d'Organisation, 1994 ISBN 2-7081-1774-2 Paris : Ed. d'Organisation, c2000 2e éd. [rev. et augm].  
ISBN : 2-7081-2438-2
- [Pil97] Maurice PILLET  
« Les plans d'expériences par la méthode Taguchi »  
Paris : Les Ed. d'Organisation, 1999, c1997, ISBN : 2-7081-2031-X
- [Pil99] Maurice PILLET  
« Contribution à la maîtrise de la qualité des produits industriels », Habilitation à diriger des recherches, Université de Savoie, janvier 1999, 115 pages,
- [Poi00] J.P. POIROT-CROUVEZIER, P. BAURENS, D. LEVRARD  
« Modélisation dynamique d'une pile à combustible De Nora destinée au véhicule électrique », Proceedings du Millénaire de l'hydrogène – 10ème conférence canadienne sur l'hydrogène, Québec, 2000.
- [Poi00b] J.P. POIROT-CROUVEZIER  
« Modélisation de la réponse énergétique d'une pile à combustible et du groupe électrogène associé », Soutenance de Thèse de Doctorat INPG réalisée au CEA Grenoble (2000) avec PSA Peugeot Citroën
- [PSA] PSA PEUGEOT CITROËN constructeur automobile  
[www.psa-peugeot-citroen.com](http://www.psa-peugeot-citroen.com)
- [Ram05] Julien RAMOUSSE  
« Transferts couplés masse – charge – chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère », Thèse INPL au Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) soutenue le 21 novembre 2005
- [Rapport  
Programme  
Energie CNRS05]  
[Red99] « Rapport final de l'Action Concertée ENERGIE CNRS – Ministère de la Recherche avec la participation de la DGA. Programme Energie. Projet exploratoire Stockage », 2004 / 2005.  
M. REDFORD, A.J. WALTON, D. SPREVAK, R.S. FERGUSON,  
« Application of covariance based models to fit response surfaces to experimental data », IEEE 4th International Workshop on Statistical Metrology, 12 June 1999, pp 42-45
- [Roc96] Sylvain ROCHON  
« Méthodologie de conception fiable des produits industriels associant l'approche expérimentale et l'expertise », Thèse de Doctorat, Université de Savoie, Juillet 1996.
- [Sad00] Gilles SADO et Marie-Christine SADO  
« Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité »  
Paris La Défense : AFNOR, c2000 Nouv. Ed, ISBN : 2-12-450321-9

- [Sad91] Gilles SADO, Marie-Christine SADO ; préf. de Roger PHAN-TAN-LUU  
« Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité », Paris  
La Défense : Afnor, c1991, ISBN : 2-12-450311-1
- [Sai04] Rémi SAÏSSET  
« Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à  
composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles  
à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire », Thèse de  
Doctorat préparée à l'INP de Toulouse et soutenue le 2 Avril 2004
- [Sau02] Pierre SAUVAY  
« Plans d'expériences : méthode Taguchi », Saint-Denis-La-Plaine :  
AFNOR, 2002, ISBN : 2-12-505033-4
- [Sch00] Pascal SCHOTT, Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER, Pierre  
BAURENS  
« Modélisation et simulation de la source d'énergie à pile à combustible du  
véhicule hydro-gen », Colloque Piles à Combustible et Interfaces pour les  
transports – 9 et 10 novembre 2000 à Belfort
- [Sch06a] J. SCHOLTA, F. HÄUSSLER, W. ZHANG, L. KÜPPERS, L. JÖRISSEN  
et W. LEHNERT  
« Development of a stack having an optimized flow field structure with  
low cross transport effects », Journal of Power Sources, Volume 155, Issue  
1, 18 April 2006, Pages 60-65
- [Sch06b] J. SCHOLTA, G. ESCHER, W. ZHANG, L. KÜPPERS, L. JÖRISSEN et  
W. LEHNERT  
« Investigation on the influence of channel geometries on PEMFC  
performance », Journal of Power Sources, Volume 155, Issue 1, 18 Avril  
2006, Pages 66-71
- [Sch98] Paul SCHIMMERLING, Jean-Claude SISSON, Ali ZAÏDI  
« Pratique des plans d'expériences » Paris ; Londres ; New York : Tec et  
doc-Lavoisier, 1998, ISBN : 2-7430-0239-5
- [Smo05] T. SMOLINKA, U. WITTSTADT, M. GRÜNERBEL, W. LEHNERT,  
« Performance and endurance of PEFC single cells and stacks fed with  
hydrogen and reformat », 3<sup>rd</sup> European PEFC Forum, Lucerne, 2005
- [Sou94] Bruno SOULIER  
« Sur la modélisation expérimentale en mécanique : précision, optimisation  
et applications industrielles », Thèse réalisée dans le secteur Structures et  
CMAO du Laboratoire de Mécanique et Technologie, en collaboration  
avec la société Dassault Aviation. Laboratoire de mécanique et technologie  
(E.N.S. de Cachan, C.N.R.S., Uni. Paris 6), 1994, ISBN : 2-11-088806-7
- [Sou95] Pierre SOUVAY  
« Les Plans d'expériences : méthode Taguchi » Paris : AFNOR, c1995  
ISBN : 2-12-475028-3
- [Spr91] T.E. SPRINGER, T.A. ZAWODZINSKI, S. GOTTESFELD  
« Polymer electrolyte fuel cell model », J. Electrochem. Soc., vol. 138, n°8 p  
2334 (1991)
- [Tek02] Mestan TEKIN, Laurent DUMERCY, Daniel HISSEL, Marie-Cécile  
PÉRA, Raynal GLISES, Jean-Marie KAUFFMANN, Pascal SCHOTT,  
Alexandre DE BERNARDINIS, Gerard COQUERY, François BADIN,  
Amel LACHICHI, Bernard DAVAT,  
« Fuel cell system for transportation application: modelling and  
experimental validation », FDFC'02 France Deutschland Fuel Cell  
Conference, Forbach (France), 2002, pp 136-147

- [Tho05a] Phatiphat THOUNTHONG  
« Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des super-condensateurs », Thèse de Doctorat préparée au GREEN Nancy et soutenue le 9 décembre 2005
- [Tho05b] P.THOUNTHONG, S.RAËL et B.DAVAT  
« Test of a PEM fuel cell with low voltage static converter», Journal of Power Sources, vol. 153, n° 1, 2006, pp. 145-150.
- [Val04] Ianko VALERO  
« Interfaçage et contrôle commande de piles à combustible pour applications stationnaires et transport », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble et soutenue en 2004
- [Vig88] Michel VIGIER  
« Pratique des plans d'expériences : méthodologie Taguchi et compléments », Paris : Les Editions d'Organisation, c1988  
ISBN : 2-7081-0850-6
- [Viv02] Stéphane VIVIER  
« Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis »  
Doctorat délivré conjointement par l'Ecole Centrale de Lille et l'Université des Sciences et Technologies de Lille – préparée au L2EP et soutenue le 11/07/2002
- [VocabStat] Vocabulaire de la statistique descriptive  
<http://hpa.free.fr/VocabStat.htm>
- [Wah05a] Bouchra WAHDAME,  
« Caractérisation et optimisation du fonctionnement des piles à combustible par la méthode des plans d'expériences », Septième Conférence des Jeunes Chercheurs en Génie Electrique (JCGE'05), Montpellier, du 7 au 8 juin 2005, pp 141-146
- [Wah05b] B. WAHDAME, D. CANDUSSO, X. FRANÇOIS, F. HAREL, A. DE BERNARDINIS, J-M. KAUFFMANN, G. COQUERY,  
« Study of a 5kW PEMFC using experimental design and statistical analysis techniques », European Fuel Cell Forum 2005, Lucerne – Suisse, du 4 au 8 juillet 2005, CD File No. P107
- [Wah06a] Bouchra WAHDAME, Denis CANDUSSO, Jean – Marie KAUFFMANN,  
« Study of gas pressure and flow rate influences on a 500W PEM fuel cell thanks to the experimental design methodology », Journal of Power Sources, 156 (2006) 19 May 2006, pp 92-99, Editeur : Elsevier
- [Wah06b] B. WAHDAME, D. CANDUSSO, X. FRANÇOIS, F. HAREL, M-C. PÉRA, D. HISSEL, J-M. KAUFFMANN,  
« Analysis of a Fuel Cell Durability Test Using the Response Surface Methodology », The IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE 2006), Montréal - Canada, du 9 au 13 juillet 2006  
ISBN: 1-4244-0497-5
- [Wah06c] B. WAHDAME, D. CANDUSSO, X. FRANÇOIS, F. HAREL, M-C. PÉRA, D. HISSEL, J-M. KAUFFMANN  
« Dual Response Surface Approach for the Analysis of a Fuel Cell Durability Test », The IEEE Industrial Electronics Conference (IECON 2006), Paris, du 7 au 10 novembre 2006

- [Wah06d] B. WAHDAME, D. CANDUSSO, X. FRANÇOIS, F. HAREL, A. DE BERNARDINIS, J-M. KAUFFMANN, G. COQUERY,  
« Study of a 5kW PEMFC using experimental design and statistical analysis techniques », Fuel Cells from Fundamentals to Systems, Editeur: Wiley-VCH, Acceptée en 2006 et à paraître.
- [Wal01] S. Walkiewicz  
« Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de protons », DEA Electrochimie INPG – LEPMI 2001
- [Wal97] Ronald E. Walpole, Raymond H. Myers, Sharon L. Myers  
« Probability and Statistics for Engineers and Scientists », Prentice Hall College Div; 6 edition December 31, 1997  
ISBN: 0138402086
- [War98] WARING, T.G.; WALTON, A.J.; FERGUSON, S.; SPREVAK, D.  
« The sensitivity of the parameters of covariance based response surfaces » Statistical Metrology, 1998. 3rd International Workshop on 7 June 1998  
Page(s): 50 – 53, Digital Object Identifier 10.1109/IWSTM.1998.729768
- [War99] WARING, T.G.; WALTON, A.J.; FERGUSON, S.; SPREVAK, D.;  
« Application of covariance structures to improve the fit of response surfaces to simulation data », Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on Volume 12, Issue 3, Aug. 1999 Page(s):366 – 374  
Digital Object Identifier 10.1109/66.778205



## Informations techniques concernant les principaux capteurs de mesure

### I Pour le banc Helion 10kW (configuration 2004-2005)

#### ➔ Mesure des températures

Les températures sont mesurées grâce à des thermocouples de type T.

#### ➔ Mesures des pressions

Les mesures des pressions des fluides hydrogène et air sont faites en entrées et en sorties de stack au moyen de transmetteurs piezoresistifs Keller – série 21S.

PR400, PR401, PR100 : type 21SR, gamme de pression : 6 bar

PR101 : type 21S, gamme de pression : 5 bar

Erreur totale à température ambiante :  $\pm 0.5\%$  de la pleine échelle

#### ➔ Mesure et régulation des débits

**Côté anode :** la mesure du débit d'hydrogène d'entrée est effectuée grâce à un débitmètre massique Brooks. La régulation du débit de sortie est réalisée au moyen d'un régulateur de débit massique Brooks.

QG400 : débitmètre massique Brooks type 5863S, gamme de débit : 250 Nl/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

RG401 : régulateur de débit massique Brooks type 5850S, gamme de débit : 30 Nl/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

RG400 (recirculation) : régulateur de débit massique Brooks type 5850S, gamme de débit : 30 Nl/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

**Côté cathode :** les mesures des débits d'air d'entrée et de sortie sont effectuées grâce à des débitmètres massique Brooks (QG100 et QG101). La régulation du débit d'entrée est réalisée au moyen d'une vanne de régulation Bürkert pneumatique placée en aval du stack (EV101).



QG100 : débitmètres massiques Brooks type 5853, gamme de débit : 1000 Nl/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 3s.

QG101 : débitmètres massiques Brooks type 5863S, gamme de débit : 1000 Nl/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

EV101 : nous pouvons utiliser soit une vanne à siège incliné Bürkert 2632 (gamme de débit : 1000l/min), soit une vanne Bürkert à tête droite 2712 (gamme de débit : 300l/min). Ces vannes à entraînement pneumatique sont munies d'une soupape de réglage commandée par piston. Elles sont associées pour la commande à un positionneur 1067.

### ➔ Mesure et régulation des débits d'eau pour l'humidification

Les mesures et les régulations des quantités d'eau utilisée pour l'humidification (RL200 et RL201) sont effectuées au moyen de régulateurs Brooks Flomega 5881 et 5882.

Gamme de débit : 0 - 1000 g/h.

Temps de réponse : 5 s.

### ➔ Mesure des hygrométries

Les hygrométries des gaz air et hydrogène sont mesurées en amont de la pile (HR100 et HR400) par des transmetteurs actifs d'humidité Delta Ohm HD2012TC.

Ces transmetteurs utilisent un capteur de température Pt100.

Temps de réponse du transmetteur : sans filtre : 3 s, avec filtre : 1 min

Humidité relative d'entrée théorique : précision de  $\pm 7\%$  (5 ... 90%) et  $\pm 2.5\%$  (dans le domaine restant)

### ➔ Mesures des grandeurs électriques

Les capteurs utilisés sont des capteurs LEM déportés SBD200 pour le courant et LV25P pour la tension.

### ➔ Charge électronique

Les mesures du courant et de la tension de pile ont été faites en utilisant les capteurs LEM de la charge active INRETS - GREEN.

Caractéristiques du capteur de courant : modèle LA 305-T (LEM), type boucle fermée (à compensation) utilisant l'effet Hall, courant primaire nominal = 300A, plage de mesure = 0 à 500A.

Caractéristiques du capteur de tension : modèle LV 100-200 (LEM) type boucle fermée (à compensation) utilisant l'effet Hall, tension primaire nominale = 200V, plage de mesure = 0 à 300V.

## II Pour le banc 1kW (configuration 2005)

### ➔ Mesure des températures

Les températures sont mesurées grâce à des thermocouples de type K.

### ➔ Mesures des pressions

Les mesures des pressions des fluides hydrogène et air sont faites en entrées et en sorties de stack au moyen de transmetteurs piezoresistifs Keller

### ➔ Mesure et régulation des débits

**Côté anode :** La régulation du débit d'entrée est réalisée au moyen d'un régulateur de débit massique Brooks. Deux régulateurs de débits différents sont utilisés suivant le niveau de puissance de la pile testée :

- régulateur de débit massique Brooks type 5850S (pour pile 100W), gamme de débit : 3 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

- régulateur de débit massique Brooks type 5851S (pour pile 500W), gamme de débit : 30 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

La mesure du débit d'hydrogène en sortie de stack est effectuée grâce à un débitmètre massique Brooks. Deux débitmètres différents sont utilisés suivant le niveau de puissance de la pile testée :

- débitmètres massiques Brooks type 5860S (pour pile 100W), gamme de débit : 3 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

- débitmètres massiques Brooks type 5861S (pour pile 500W), gamme de débit : 30 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

**Côté cathode :** La régulation du débit d'entrée est réalisée au moyen d'un régulateur de débit massique Brooks. Deux régulateurs de débits différents sont utilisés suivant le niveau de puissance de la pile testée :

- régulateur de débit massique Brooks type 5851S (pour pile 100W), gamme de débit : 20 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

- régulateur de débit massique Brooks type 5851S (pour pile 500W), gamme de débit : 100 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

La mesure du débit d'air en sortie de stack est effectuée grâce à un débitmètre massique Brooks. Deux débitmètres différents sont utilisés suivant le niveau de puissance de la pile testée :

- débitmètres massiques Brooks type 5861S (pour pile 100W), gamme de débit : 20 NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

- débitmètres massiques Brooks type 5861S (pour pile 500W), gamme de débit : 100NI/min (conditions normales : 0°C, 1013.25 mbar), précision :  $\pm 0.7\%$  du débit, gamme de pression : 100 bar, temps de réponse : 1s.

Les contre-pressions en aval du stack sont assurées par des vannes pneumatiques Kämmer.

**➔ Mesure du point de rosée et détermination de l'hygrométrie de l'air en entrée de stack**

Par le contrôle de deux températures : mesures par thermocouples

**➔ Mesures des grandeurs électriques**

Le courant est mesuré par un capteur LEM type LA205 et la tension par un capteur LEM LV25P

Tensions de cellules : par des cartes d'acquisition National Instruments, précision d'environ 2mV.

**➔ Charge électronique**

Charge électronique TDI série RBL 100 800 120

### III Impédancemètre

L'impédancemètre utilisé dans les essais de spectrométrie d'impédance sur piles à combustible est un ensemble ZAHNER (Zahner-elektrick GmbH & Co/ KG ; Postfach 1846 ; 96308 Kronach, Deutschland). Il est composé d'une station de travail IM6 et d'un potentiostat de puissance PP240.

Les caractéristiques techniques de l'IM6 sont les suivantes:

- bande de fréquence: 10 $\mu$ Hz à 8MHz
- courant maxi: +/-3A
- tension maxi +/-5V
- bande d'impédance 10mOhm à 10Mohm
- système d'acquisition et logiciel THALES

Les caractéristiques techniques du PP240 sont les suivantes:

- bande de fréquence: 0 à 100kHz
- courant maxi: +/-40A
- tension maxi +/-5V



## **Summary of the PhD Thesis**

### **Analysis and optimisation of fuel cell operations thanks to the experimental design methodology**

Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell (FC) generators have some performances which strongly depend on the operating conditions linked with their environment. Moreover, the control of these systems is difficult because of the high number of physical parameters involved as the load current, the stack temperature, the pressures, the flows, the gas hydrations... The Design of Experiment (DoE) methodology can be used to define the tests that allow the rapid and efficient characterisation of the FC. The parameters that have the largest and most significant impacts on the generator behaviour can be determined, and some possible interactions between these factors can be highlighted as well. The aim of the FC generator characterisation by the DoE method is to predict the system behaviour as a function of the operating parameters, and then to propose some control strategies for the optimisation of a relevant criterion like the output voltage, the fuel consumption, the maximal electrical power, or even the stack lifetime.

The PhD Thesis report is made of six chapters. After a brief overview of the PEMFC technology with its operating constraints (first chapter), the author provides some essential elements of the DoE methodology in order to make easier the work presented afterwards (second chapter). An experimental design is then proposed in order to evaluate the influences of the gas pressure and flow rate parameters over the maximal power of a 500W PEMFC operated in pressure regulation mode (third chapter). The full factorial design applied requires sixteen experiments. The analyses of variance made for this design and for the fractional design (composed of only eight experiments selected judiciously among the sixteen ones) lead to similar results, i.e. a major influence of the air flow factor over the maximal power reached by the studied FC. The tools and methods proposed in this first work are then developed and used to analyse some experimental data collected from a 5kW PEMFC (chapter four). The stack temperature, gas pressure and stoichiometry rate impacts over the fuel cell voltage are estimated for various load current levels. Some optimisations of the FC operation parameters leading to higher performances are performed thanks to numerical, statistical models. The fifth chapter is dedicated to the analysis of a durability test performed on a 100W PEMFC stack operated in steady-state conditions during 1000 hours. The study is made using the Response Surface Methodology (RSM) and it shows notably the interest of using some variable stoichiometry rates through the ageing time in order to obtain some high performances in term of FC voltage on the one hand, and lower cell voltage variability on the other hand. In the last chapter, the author shows how the DoE methodology can contribute to a deeper understanding of the physical phenomena encountered in the FC stacks. Three different domains are concerned: the pressure losses in the bipolar plates distributing the reactive gas flows inside the FC, the impact of humidification on the stack internal resistance, and finally the ageing of a stack operated at a temperature level higher than the nominal one.

The research work presented aims at showing that the experimental design method can be a suitable medium to characterise, to analyse and also to improve a complex system like a fuel cell generator.

**Keywords:** fuel cell system, experimental design, surface response methodology, durability, transport application

## Résumé de la thèse de doctorat

### Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences

Les générateurs piles à combustibles (PàC) ont des performances qui dépendent fortement des conditions de fonctionnement liées à l'environnement dans lequel ils se trouvent. De plus, le pilotage de ces systèmes demeure délicat en raison du grand nombre de paramètres physiques mis en jeu tels que le profil du courant imposé par la charge, la température du stack, les températures, les pressions, les débits, l'hydratation des gaz... La méthodologie des Plans d'Expériences (PE) permet de définir de manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement une PàC. Elle permet de déterminer les paramètres les plus influents sur le comportement de la pile et de mettre en évidence les interactions éventuelles qui lient ces facteurs. D'autre part, la caractérisation du générateur PàC par des PE a pour finalité de prédire le comportement du système vis-à-vis de ses paramètres de fonctionnement et d'envisager ainsi, par la suite, des stratégies de pilotage du système visant à optimiser un critère déterminant tel que la tension, la consommation d'hydrogène, la puissance électrique maximale, voire la durée de vie du stack.

Le mémoire est divisé en six chapitres. Après un bref aperçu du fonctionnement d'une PàC et de ses contraintes (premier chapitre), l'auteur donne les éléments essentiels de la méthodologie des PE nécessaires à la compréhension de la suite du travail (deuxième chapitre). Un plan destiné à étudier l'influence des débits et des pressions, côté hydrogène et côté air, sur la puissance maximale de la pile a été réalisé sur une pile PEM 500W utilisée en mode régulation de pression (troisième chapitre). Le plan complet comporte seize essais. Les analyses de la variance pour le plan complet et pour le plan fractionnaire (huit expériences choisies judicieusement parmi les seize réalisées) ont conduit à des résultats sensiblement identiques, à savoir une influence majeure du facteur débit d'air sur le niveau de puissance maximal atteint par la pile étudiée. Les plans et les outils logiciels mis au point ont ensuite été développés et utilisés pour analyser des résultats expérimentaux collectés sur une pile PEM 5kW (chapitre quatre). Les analyses réalisées permettent de cerner clairement et d'exprimer quantitativement, pour différents niveaux de courant de charge, les incidences des paramètres température de stack, pressions et surstoechiométries des gaz réactifs sur les performances de la PàC. Une modélisation statistique de la tension de pile en fonction des paramètres étudiés est mise en œuvre pour optimiser les conditions de fonctionnement de la pile. Le cinquième chapitre est consacré à l'analyse par la Méthode des Surfaces de Réponse (MSR) de résultats expérimentaux issus d'un essai d'endurance d'une PàC 100W ayant fonctionné en régime stationnaire pendant 1000 heures. Cette étude a notamment permis de montrer l'intérêt d'adopter des surstoechiométries variables au cours du temps pour aboutir d'une part à des performances élevées en terme de tension de pile et d'autre part à une diminution de la variabilité des tensions de cellules. Le dernier chapitre montre comment les PE peuvent contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant dans les PàC. Trois domaines sont considérés : les pertes de charge dans les plaques bipolaires distributrices des gaz réactifs, l'impact de l'humidification sur la variation de la résistance interne de la pile et le vieillissement à une température de fonctionnement supérieure à la valeur nominale.

L'ensemble des travaux réalisés montre comment la méthode des plans d'expériences peut être un moyen approprié pour caractériser, analyser et améliorer le système complexe que représente un générateur PàC.

**Mots clés :** système pile à combustible, plans d'expériences, méthode des surfaces de réponse, durée de vie, application transport